Ausgegeben am 25. September 1950

BAND 118 AUGUST 1950 HEFT 2

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ der Kolloid-Gesellschaft für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
NOV 13 '50

INHALT

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Stauff, J., Beiträge zur Thermodynamik kolloider Systeme (mit 4 Abb.) 73

Aus dem Institut für Theoretische Hüttenkunde und Physikalische Chemie der Techn. Hochschule Aachen

Jenckel, E. und E. Klein, Über das Kristallisieren des Polyurethans (mit 11 Abb.) . . 86

Manegold, E. (Höxter/W.), Freie und erzwungene Schwebungen. 2. Teil (mit 5 Abb.) 93

Gruner, E. (Clausthal) und R. E. Vogel, (Leutkirch), Das Quellungsverhalten von Kalzium- und Natrium-Bentonit und seine Deutung (mit 4 Abb.) 100

Aus dem Rheinisch-Westfälischen Institut für Übermikroskopie Düsseldorf

v. Borries, B., Ein magnetostatisches Elektronenschattenmikroskop als Elektronenbeugungsröhre (mit 2 Abb.) 110

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Hauptlaboratorium der Schering AG. Berlin

Neudert, W. (Berlin-Grunewald), Versuche über einen Tropfenausbreitungstest zur Charakterisierung von Benetzungserscheinungen 113

Auerbach, R. (Neumünster/Holst.), Bemerkungen zur Kavitation 114

Aus dem Chemischen und dem Mineralogischen Institut der Universität Heidelberg

Zahn, H. und K. Kohler, Kleinwinkelinterferenzen (Langperioden) bei Polyurethanfäden (mit 1 Abb.) 115

Berichtigung

Hosemann, R. (Treysa), Röntgeninterferenzen an kolloiden Systemen, Zusammenhang zwischen Packungsdichte, Polydispersität und reiner Partikelstreuung — Kolloid-Z. 117, H. 1, 13 (1950) 116

Bücherbesprechungen . . . 116

Referate

I. Grenzschichtforschung 119

II. Film- und Fadenforschung 121

III. Kolloidforschung 122

IV. Methoden, Apparate, Analyse 123

VI. Biochemie und Medizin 124

VII. Technische Kolloidforschung 133

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Altenburg, K. (Leipzig), Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülbau (Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten, 2. Mittlg.).

—, Die Möglichkeiten der Konstitutionsbestimmung organischer Flüssigkeiten aus physikalischen Eigenschaften, insbesondere den Kohäsionskräften (Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten, 3. Mittlg.).

Auerbach, R. (Neumünster/H.), Zur Charakteristik der Gallerten.

Elsaesser, V. (Wuppertal-Oberbarmen) und G. Bozza (Mailand), Die mechanischen Vorgänge beim Streckspinnverfahren (Erwiderung auf die Arbeit von H. Pupke-Greifswald, Kolloid-Z. 118, H. 1, 33, 1950)

Gessner H. (Zürich), Die Schlämmanalyse von Diamantenpulvern

Goldstein, K. R. (Berlin), Gelbildung der Polyvinylchloride

—, Quellung und Auflösung der Polyvinylchloride.

Hosemann, R. (Treysa), Größenstatistik der parakristallinen Bereiche in festen hochmolekularen Stoffen bei kontinuierlicher Kleinwinkelstreuung.

Köppen, R. (Norden/Ostfriesland), Zur Schlickbildung in Küstengewässern.

Kordes, E., F. Günther, L. Büchs und W. Göltner (Jena und Freiberg/Sa.), Optische und röntgenographische Untersuchungen an der vollsynthetischen Perlon-Faser. 1. und 2. Teil.

Srivastava, A. M. (Allahabad), Schallfortpflanzung in gelatinösen Substanzen.

—, Ultraschall-Untersuchung der Elastischen Konstanten von Eisensilikat-Gelen.

Thiele, H. (Kiel), Zwei Versuche zur Zerschäumung.

Tschapek, M. und R. E. Ruhstaller (Buenos Aires), Eine Mikroküvette zur Messung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit des Sols.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.
Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. **Abbildungen** können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen. **Wissenschaftliche Kurzberichte,** die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.
Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, Wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte sind an Herrn **Prof. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburgerstr. 12,** Bücherbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen, sind an Herrn **Prof. Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn **Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82.**

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt — Lizenz Nr. US-W-2040
Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Professor Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24,—. Printed in Germany

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 118 August 1950 Heft 2

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt/Main

Beiträge zur Thermodynamik kolloider Systeme

Von J. Stauff

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Mai 1950)

Fragen des kolloiden Zustandes sind in den weitaus meisten Fällen vom Standpunkt der Kolloidwissenschaft erörtert worden, nur in wenigen Fällen — besonders in solchen, die makromolekulare Zustände betreffen — wird versucht, einen allgemeineren physikalisch-chemischen Standpunkt einzunehmen. Die mannigfaltigen schwer definierbaren Erscheinungen wurden bisher zum Teil mit Recht als einer genaueren Behandlung unzugänglich angesehen. Doch ist dies zum großen Teil auf die Schwierigkeiten bei der Anwendung des Phasenbegriffs bei kolloiden Systemen und einer klaren Fassung ihrer Existenzbedingungen zurückzuführen.

Da kolloide Zustände nach Wo. Ostwald „allgemein mögliche Zustände der Materie" sind, müßte auch für ihre Behandlung die Thermodynamik heranzuziehen sein. Jedoch sind die Aussagen der Thermodynamik zu allgemein. Wenn man mit ihrer Hilfe etwa zu dem Ergebnis kommt, daß kolloide Systeme instabil sind, sind damit die Möglichkeiten weiterer Behandlung eigentlich schon erschöpft.

Beschränkt man sich nicht auf eine rein thermodynamische Behandlungsweise, sondern berücksichtigt auch molekularphysikalische und statistische Methoden, so ist es in einem bescheidenen Umfange möglich, zu einigen Ergebnissen zu kommen. Auch hierbei lassen sich nur solche Systeme übersehen, die so einfach wie möglich sind.

Die ersten Schwierigkeiten tauchen bei der Überlegung auf, welche Bestimmungsstücke erforderlich sind, um ein kolloides System vollständig zu beschreiben. Es genügt nicht, neben Volumen, (Druck), Temperatur und Molzahlen, die Grenzfläche als weitere Variable einzuführen, denn z. B. kann ein einziger langer Faden dieselbe Grenzfläche besitzen wie eine große Anzahl kugeliger Tröpfchen. Daher sind Aussagen über die Größe, die geometrische Gestalt und die strukturelle Beschaffenheit der Teilchen notwendig.

Folgendes System sei betrachtet:

In einem Dispersionsmittel B, dessen Molzahl n_B betrage, seien n_A Mole der Substanz A derart zerteilt, daß Z_{ij} Teilchen entstehen. Der Index i soll als individuelles Kennzeichen sowohl einer bestimmten geometrischen Gestalt (Würfel, Kugel) als auch einer bestimmten Struktur des Teilchens gelten, (etwa Makromolekül, Flüssigkeitströpfchen, Einkristall mit Ionengitter usw.). Der Index j gibt die Zahl der thermodynamisch selbständigen Moleküle, die Schottky[1]) als „resistente Gruppen" bezeichnete, im Teilchen an; j ist daher ein Maß für die Teilchengröße. Führt man j als besondere Variable ein, ergeben sich einfache Beziehungen zu Volumen und Grenzfläche des Teilchens, da Gestalt und Struktur schon durch i festgelegt sind. Für jede Sorte i gibt es also eine Gleichung $o_{ij} = f_i(j)$. Statt der Teilchenzahl Z_{ij} kann die Teilchenmolzahl $z_{ij} = Z_{ij}/N_L$ (N_L = Loschmidtsche Zahl) eingeführt werden, da sie für thermodynamische Rechnungen zweckmäßig ist.

Im folgenden soll nun versucht werden, die wesentlichen Eigenschaften kolloider Systeme mit den Größen n_A, n_B, z_{ij}, o_{ij} und T zu beschreiben.

1. Das chemische Potential des kolloiden Systems

Erstes Ziel der thermodynamischen Behandlung eines materiellen Systems ist die Berechnung seines chemischen Potentials. Dies sei auch hier zuerst versucht.

Besitzt das Teilchen makromolekulare Struktur, so ist die Zahl der resistenten Gruppen $j = 1$, weiterhin ist $n_A = z_i$. Die Größe der Grenzfläche hat zwar ihre Bedeu-

[1]) W. Schottky, H. Ulich u. C. Wagner, Thermodynamik (Berlin 1929).

tung nicht verloren, ist aber durch die Teilchenstruktur bestimmt und von j unabhängig. Da das Teilchen selbst eine resistente Gruppe darstellt, unterscheidet es sich in seinen qualitativen physikalischen Eigenschaften nicht von gewöhnlichen Molekülen, wenn auch für die quantitative Beschreibung die Besonderheiten seiner Gestalt, Volumen und Struktur zu berücksichtigen sind.

Das Verhalten der Makromoleküle ist weitgehend aufgeklärt[2]) und soll hier nicht behandelt werden.

Der allgemeine Fall ($j \neq 1$), der unserem skizzierten kolloiden System entspricht, ist zwar früher schon, vor allem von March[3]), Tolman[4]), Volmer[5]), Gyemant[6]), und v. Rashevsky[7]), bearbeitet worden. Da die einzelnen Autoren aber zu verschiedenen Ergebnissen kommen, soll versucht werden, den ganzen Fragenkomplex noch einmal zur Diskussion zu stellen.

Die Aufgabe lautet, das chemische Potential eines Mols Teilchen zu berechnen; hierunter ist die Änderung der freien Enthalpie unseres als sehr groß anzusehenden Systems bei Zufügung von 1 Mol Teilchen der Sorte i mit j resistenten Gruppen zu verstehen. Dies gelingt zunächst nur, wenn man sich auf eine Teilchensorte i beschränkt und verschiedene Vereinfachungen vornimmt, anderenfalls werden die Rechnungen sehr kompliziert, ohne etwas an dem prinzipiellen Ergebnis zu ändern. (Der Index i wird daher im folgenden weggelassen).

2. Versuch einer thermodynamischen Ableitung

Ein disperses System werde auf folgende Weise hergestellt. Zwei kommunizierende Röhren, wie auf Abb. 1 skizziert, befinden sich in einem Thermostaten. Der eine Schenkel enthält einen Boden Bo, der von äußerst feinen gleichgroßen Kapillaren durchzogen ist. Oberhalb des Bodens befindet sich das Dispersionsmittel B, unterhalb die zu dispergierende Flüssigkeit A, diese füllt auch noch den anderen Schenkel des Rohres. Vermittels eines Stempels St kann A durch den Siebboden in das Dispersionsmittel gedrückt werden. Oberhalb des Siebbodens befindet sich ein zweiter Stempel Stp, der nur für Dispersionsmittelmoleküle B, nicht aber für Teilchen von A durchlässig sein soll. Die Systemgrenze wird unten vom Sieb-

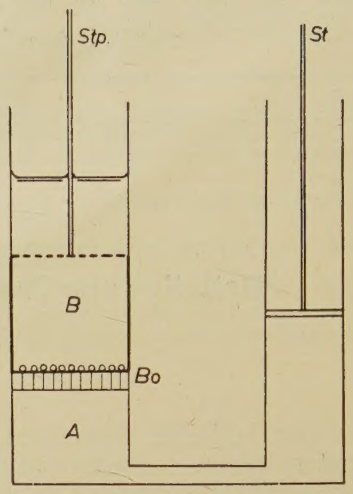


Abb. 1 Vorrichtung zur Herstellung eines dispersen Systems
Erläuterung im Text

boden Bo, an den Seiten von den Gefäßwänden und oben vom semipermeablen Stempel Stp gebildet. Die Zahl der Kapillaren im Siebboden sei ΔZ. Es wird nun durch infinitesimale Belastung des Stempels St eine geringe Menge dn_j isotherm und reversibel derart nach B gebracht, daß sich an jeder Austrittsstelle der Kapillaren ein Tröpfchen bildet. Die Abstände der Kapillaren voneinander sind dabei so gewählt, daß die entstehenden Tröpfchen einander beinahe berühren. Jedes der Tröpfchen soll gleich groß sein, ihre Zahl ist dann ΔZ.

Die Berechnung der Änderung der freien Enthalpie ΔG kann dann folgendermaßen geschehen. ΔG ist diejenige Enthalpieänderung, die das Einbringen von dn_j Molen der Substanz A in B verursacht. Wird mit $\partial G/\partial n_j = \mu_{jo}$ die partielle molare freie Enthalpie bezeichnet, die N_L Teilchen besitzen, wenn jedes Teilchen um eine resistente Gruppe A zunimmt, — also j um jeweils eine Einheit größer wird, bzw. dn_j gerade gleich einem Mol ist — so erhält man:

$$\Delta_1 G = \Delta Z \int_0^{n_j} \mu_{jo}\, dn_j ; \qquad (1)$$

denn bei der Bildung eines Teilchens wächst j von o bis j, da nach der gegebenen Definition $n_j = j/N_L$ sein muß, wächst diese Größe auch von o bis n_j. Ist μ_{oj} von j unabhängig, so gilt

$$\Delta_1 G = \Delta Z\, \mu_{jo}\, n_j = \Delta Z\, \mu_{jo}\, j/N_L \,. \qquad (1a)$$

Bei der Bildung der Teilchen wird Grenzflächenarbeit geleistet. Da aber die Tröpfchen zunächst noch an der Kapillarenöffnung haften, ist die gesamte Grenzfläche des Teilchens gegenüber B noch nicht ausgebildet. Ist σ_{AB} die Grenzflächenarbeit, o_j' die noch nicht vollständige Grenzfläche eines Teilchens, so erhält man

$$\Delta_2 G = \Delta Z \int_0^{o_j'} \sigma_{AB}(j)\, do_j \,. \qquad (2)$$

Ganz allgemein muß σ_{AB} eine Funktion der Zahl der Moleküle pro Teilchen j sein, worauf be-

[2]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung von A. Münster, Kolloid-Z. **110**, 58 (1948); **111**, 190 (1948).
[3]) A. March, Kolloid-Z. **45**, 97 (1928).
[4]) R. C. Tolman, J. Amer. chem. Soc. **35**, 307 (1913).
[5]) M. Volmer, Z. phys. Chem. **125**, 151 (1927).
[6]) Gyemant, Z. f. Physik **36**, 457 (1926).
[7]) N. u. E. v. Rashevsky, Z. f. Physik **46**, 300 (1928).

sonders Guggenheim[8]) hingewiesen hat. Ist σ_{AB} hingegen für alle j konstant, so gilt

$$\Delta_2 G = \Delta Z \sigma_{AB} o_j' . \tag{2a}$$

Ist die Temperatur von vornherein geeignet gewählt worden, so haften die Tröpfchen zunächst noch an den Kapillaröffnungen, doch führen ihre Schwerpunkte infolge ihrer Brownschen Bewegung Schwingungen aus[9]). Das Ganze ähnelt somit einem zweidimensionalen Kristallgitter. Wird nun die Temperatur geringfügig erhöht, so wird die Brownsche Bewegung stärker und ist schließlich imstande, die Tröpfchen von den Kapillaröffnungen loszureißen. Dabei wird innerhalb des Systems die Arbeit

$$\Delta_2 G' = \Delta Z \int_{o_j'}^{o_j} \sigma_{AB}(j)\, do_j \tag{3}$$

geleistet.

Dieser Vorgang ist dann streng reversibel, wenn die Dimension der Kapillarendurchmesser von molekularer Größenordnung ist, was im Gedankenexperiment immerhin vorstellbar ist.

Der ganze zuletzt betrachtete Vorgang entspricht dem Schmelzen oder Auflösen einer Substanz, wobei auch Atome oder Moleküle von einem Zustand fixierter Struktur in einen solchen der gegenseitigen Austauschbarkeit übergehen.

Zu der der Schmelzarbeit analogen Größe $\Delta_2 G'$ muß nun noch ein Effekt treten, welcher der Schmelzentropie entspricht und der die freiere Beweglichkeit gegenüber dem anfänglichen Zustand berücksichtigt. Wir wollen sie Dispersionsentropie nennen. Die Dispersionsentropie pro Teilchen soll mit Δs_j bezeichnet werden. Dann erhalten wir als weiteren Teilbetrag der freien Enthalpie:

$$\Delta_3 G = \Delta Z T \Delta s_j . \tag{4}$$

Wird jetzt als nächster Schritt[10]) der Stempel Stp mit der halbdurchlässigen Wand gelockert, so werden die Teilchen bestrebt sein, das System in einen Zustand maximaler Entropie zu bringen. Sie werden sich über das ganze Volumen von B zu verteilen suchen, auf den Stempel einen (osmotischen) Druck ausüben und ihn so lange (bei reversibel-isothermer Führung) verschieben, bis er sich an der oberen Grenze des Lösungsmittelvolumens B befindet (vgl. Abb. 1). Die hierbei vom System abgegebene Verdünnungsarbeit ist für ein Mol bekanntlich gleich

$$R T \ln a_{ij}$$

und für $\Delta Z/N_L$ Mole

$$-\Delta_4 G = \frac{\Delta Z}{N_L} R T \ln a_j = \frac{\Delta Z}{N_L} R T \ln x_j f_j . \tag{5}$$

Damit haben wir das erstrebte kolloide System endgültig hergestellt und können die gesamte Änderung der freien Enthalpie durch Addition der Gl. (1), (2), (3), (4) und (5) angeben

$$\Delta G = \Delta Z \left[\int_0^{o_j} \sigma_{AB}(j)\, do_j + \int_0^{n_j} \mu_{j\,o}\, dn_j + T \Delta s_j + \frac{R T}{N_L} \ln x_j f_j \right] \tag{6}$$

Betrachtet man ein System mit einer Zahl von Teilchen, die gegenüber N_L sehr klein ist, so kann wegen $z_j = Z/N_L$ gesetzt werden:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right) = \left(\frac{\partial G}{\partial Z}\right) N_L \equiv {}^*\mu_j . \tag{7}$$

Aus (6) und (7) erhält man das chemische Potential eines Mols kolloider Teilchen mit den eingangs beschriebenen Eigenschaften.

$${}^*\mu_j = N_L \int_0^{o_j} \sigma_{AB}(j)\, do_j + j\,\mu_{j\,o} + N_L T \Delta s_j + R T \ln x_j f_j . \tag{8}$$

Prinzipiell ist es nach dieser Ableitung von ${}^*\mu_j$ für flüssige Partikeln ohne weiteres möglich, für jeden beliebigen Aggregatzustand von B oder A einen der Gleichung (8) entsprechenden Ausdruck abzuleiten, wenn man sich die Herstellung des zerteilten Systems zunächst in flüssiger Phase vorgenommen denkt und erst danach die Änderungen in Betracht zieht, die sich aus den Übergängen in andere Aggregatzustände ergeben. Man erhält dann Ausdrücke, die neben den Gliedern für die Aggregatzustandsänderung an Stelle einer einzigen Grenzflächenarbeit die Summe der verschiedenen Grenzflächenarbeiten der Ecken, Kanten und Flächen eines Festkörpers enthält. Die Berechnung der Grenzflächenarbeiten fester Körper ist aber an sich schon recht problematisch; da außerdem durch die Heranziehung fester Aggregatzustände keine grundsätzlich neuen Gesichtspunkte auftreten, kann man sich zunächst auf die Betrachtung der flüssigen Aggregatzustände beschränken.

Mit dem Ausdruck der Gl. (8) ist insofern noch nicht allzuviel anzufangen, als die Thermodynamik nichts über die Größen f_{ij} und Δs_{ij} auszusagen weiß und auch keine Messungen bekannt sind, aus denen sich ihre Einflüsse abschätzen lassen. Es bleibt daher nichts weiter übrig, als zu versuchen, mit Hilfe statistischer Methoden an einem einfachen Modell weitere Aufschlüsse zu erhalten.

3. Statistische Ableitung des chemischen Potentials

Wegen der Gleichheit von $\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)_p$ und $\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_v$ genügt es, die freie Energie eines kolloiden Systems statistisch abzuleiten. Diese beträgt für ein System mit Z Teilchen:

$$F = -k T \ln {}^*\mathfrak{Z}^Z \tag{9}$$

(${}^*\mathfrak{Z}$ Zustandssumme eines Teilchens, k Boltzmannsche Konstante, T absolute Temperatur). Betrachten wir wieder ein Teilchen mit j resistenten Gruppen, so können wir es formell als ein Molekül mit 3 Translations-, 3 Rotations- und (j—2) 3 Schwingungsfreiheitsgraden auffassen. Die

[8]) E. A. Guggenheim, Trans. Far. Soc. **36**, 397 (1940).

[9]) Es sei bereits an dieser Stelle vermerkt, daß Tröpfchen auch grundsätzlich Deformationsschwingungen unter periodischer Vergrößerung und Verkleinerung ihrer Grenzfläche ausführen können, was einen entsprechenden Entropiezuwachs bedeutet.

[10]) Da an der Kapillaröffnung auch noch eine Grenzfläche entsteht, sollte man eigentlich den doppelten Betrag von (3) einsetzen, doch gehört die Kapillargrenzfläche nicht mehr zum System, m. a. W. sie war schon vor Beginn des Versuchs vorhanden!

inneren Freiheitsgrade der resistenten Gruppen interessieren hier zunächst nicht. Wir erhalten dann

$$^*\mathfrak{Z} = {}^*\mathfrak{Z}_{trans}\, {}^*\mathfrak{Z}_{rot}\, \mathfrak{Z}_i^{j-2}. \tag{10}$$

Es ist nun zu berücksichtigen, daß sich eine gewisse Zahl der resistenten Gruppen in der Grenzschicht des Teilchens und damit in einem anderen Zustand befindet, als diejenigen, die im Innern des Teilchens sind. Sind ω resistente Gruppen in der Grenzschicht, verbleiben j—ω—2 Freiheitsgrade für die übrigen resistenten Gruppen, es ist daher

$$\mathfrak{Z}_i^{j-2} = \mathfrak{Z}_{io}^{j-\omega-2}\, \mathfrak{Z}_{i\omega}^{\omega}. \tag{11}$$

(Der Index o bezieht sich auf das Teilcheninnere, der Index ω auf die Grenzschicht). Man erhält dann aus (9), (10) und (11)

$$^*\mathfrak{Z}^Z = \left({}^*\mathfrak{Z}_{trans}\, {}^*\mathfrak{Z}_{rot}\, \mathfrak{Z}_{io}^{j-\omega-2}\, \mathfrak{Z}_{i\omega}^{\omega}\right)^Z. \tag{12}$$

Die einzelnen Faktoren der Gleichung (12) lassen sich formell sofort angeben, da sich unser betrachtetes Modellsystem von Teilchen der Substanz A in einem Dispersionsmittel B formell als eine binäre Mischung auffassen läßt. Der Faktor $^*\mathfrak{Z}^Z_{trans}$ ist dann die Zustandssumme der einen Mischungs-Komponente mit Z Partikeln. (Die andere Komponente ist das Dispersionsmittel B mit N_B Molekülen). Wären die kolloiden Teilchen von der gleichen Größe wie die Dispersionsmittelmoleküle, träte der Mischungsfaktor

$$\frac{(Z+N_B)!}{Z!\,N_B!}$$

auf[11]). Da das Teilchenvolumen aber viel größer ist als das der letzteren, muß man den Mischungsfaktor nach einer Methode berechnen, die bei Makromolekülen mit gutem Erfolg[12]) angewandt worden ist. Die Methode der virtuellen Moleküle von A. Münster[13]) ist besonders zweckmäßig und soll hier angewandt werden, obwohl die Abweichungen von der klassischen Methode für unsere Betrachtungen keine entscheidende Rolle spielen. Wird in den Ausdruck für die Mischungskomponente statt N_B die Zahl der virtuellen Dispersionsmittelmoleküle Λ eingesetzt, so ergibt sich

$$\frac{(Z+\Lambda)!}{Z!\,\Lambda!}. \tag{13}$$

Wenn m die Masse einer resistenten Gruppe ist, so ist jm die Masse der gesamten Partikel, wird ferner $^*v_f$ für das freie Volumen des Teilchenschwerpunktes und $^*\Phi_j(v)$ für die potentielle Energie zwischen den einzelnen Teilchen als Funktion des Volumens v gesetzt, so erhält man unter Berücksichtigung der Stirlingschen Formel für große Z

$$^*\mathfrak{Z}^Z_{trans} = \exp\left(-Z\ln\frac{Z}{Z+\Lambda} - \Lambda\ln\frac{\Lambda}{Z+\Lambda}\right)\left[\left(\frac{2\pi jmkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot {}^*V_f \cdot e \cdot \exp\left(-\frac{{}^*\Phi_j(v)}{kT}\right)\right]^Z. \tag{14}$$

Die Zustandssumme für den Rotationsanteil ist der einer vielatomigen Molekel entsprechend der Ableitung von Sackur und Tetrode[14]) gleichgesetzt.

$$^*\mathfrak{Z}_{rot} = \left[\frac{2^{9/2}\pi^{7/2}(kT)^{3/2}}{\rho_i\, h}\sqrt{JKL}\exp\left(-\frac{\Phi_{rot}(v)}{kT}\right)\right]^Z \tag{15}$$

(ρ_j Symmetriezahl, h Planck sches Wirkungsquantum, J, K, L Hauptträgheitsmomente des Teilchens, $\Phi_{rot}(v)$ potentielle Energie in Bezug auf die Rotation). Die Quantengewichte sind bei den beiden vorstehenden Gleichungen offensichtlich gleich 1.

Der Rotationsanteil tritt nur bei festen Teilchen auf. Sind die Teilchen flüssig (— aber nicht kristallin-flüssig—), so nimmt das Teilchen Kugelform an. Durch Rotation einer solchen flüssigen Kugel werden aber keine neuen Lagen und Impulse der resistenten Gruppen geschaffen, denn diese können durch Schwingung und Platzwechsel untereinander (Wanderung) innerhalb der Kugel sowie jede Bewegung ausführen[15]). Der Rotationsanteil ist daher bei flüssigen Teilchen 1 gleichzusetzen.

Für die Zustandssumme der Eigenbewegungen der resistenten Gruppen erhält man gleichlautende Ausdrücke für die Grenzschicht wie für das Innere des Teilchens. Die potentielle Energie und das freie Volumen sind im Innern gleich denen der reinen Substanz, sie sollen mit $\Phi_{io}(v)$ und v_{fo} bezeichnet werden. Die entsprechenden Größen für die Grenzschicht seien $\Phi_{i\omega}(v)$ und $v_{f\omega}$. Für feste Teilchen erhält man daher:

[11]) Vgl. K. F. Herzfeld, Theorie der Wärme in Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik (Braunschweig 1928).

[12]) Zusammenfass. Darstellung A. Münster, loc. cit.

[13]) A. Münster, Kolloid-Z. **105**, 1 (1943).

[14]) O. Sackur, Ann. d. Phys. (4) **40**, 87 (1913); H. Tetrode, Ann. d. Phys. (4) **38**, 434 (1912); **39**, 255 (1912).

[15]) Man sieht dies leicht ein, wenn man das Dispersionsmittel B durch den reinen Stoff A ersetzt. Die Rotationen einer Gesamtheit von j Molekülen innerhalb der reinen Phase werden in der statistischen Theorie der Flüssigkeiten nicht berücksichtigt.

$$\mathfrak{Z}_{i\,o}^{(j-\omega-2)Z} \cdot \mathfrak{Z}_{i\,\omega}^{\omega} =$$

$$\left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}(j-2)Z} \{V_{f\,o} \exp[-\Phi_{i\,o}(v)/kT]\}^{(j-\omega-2)Z}$$

$$\{V_{f\,\omega} \exp[-\Phi_{i\,\omega}(v)/kT]\}^{\omega Z} . \quad (16)$$

Bei flüssigen Teilchen ist zu beachten, daß, obwohl sie nur j—1 Freiheitsgrade für die inneren Bewegungen besitzen, doch j! Vertauschungen innerhalb des Teilchens vorgenommen werden können. Dies bezieht sich sowohl auf die resistenten Gruppen im Innern des Teilchens als auch auf die der Grenzschicht. Das Produkt der Zustandssummen in Gl. (16) muß daher den Faktor 1/j! oder bei hinreichend großen j den Faktor e^j enthalten.

Für die Zustandssumme des Dispersionsmittels ist ebenfalls zu bedenken, daß die Moleküle an der Grenzschicht der Teilchen andere Potentiale und freie Volumen besitzen als die im Innern des Dispersionsmittels. Befinden sich $\varkappa$ Moleküle in der Grenzschicht, so erhält man:

$$\mathfrak{Z}^{N_B} = \mathfrak{Z}_i^{N_B-\varkappa \cdot Z} \cdot \mathfrak{Z}_{\varkappa}^{\varkappa Z} =$$

$$\exp\left(-\Lambda \ln \frac{\Lambda}{Z+\Lambda}\right)\left(\frac{2\pi m_B k T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}N_B}$$

$$\{V_{f\,B} \exp[-\Phi_{B\,o}(v)/kT]\}^{N_B-\varkappa Z}$$

$$\{V_{f\,\rho} \exp[-\Phi_{B\rho}(v)/kT]\}^{\varkappa Z} \quad (17)$$

Aus den Gl. (9), (12), (14), (15), (16) und (17) erhält man die freie Energie des Systems. Da für das chemische Potential die Beziehung $^*\mu_j = (\partial F/\partial Z)\, N_L$ gilt, ergibt sich aus der Zusammenfassung und Differentiation genannten Gleichungen:

$$^*\mu_j = N_L\{\omega[\Phi_{j\,\omega}(v) - \Phi_{j\,o}(v)] + (j-2)\,\Phi_{j\,o}(v) + {}^*\Phi_j(v) + \Phi_{j\,rot}(v)\}$$

$$+RT\left[\ln\frac{Z}{Z+\Lambda} + \frac{d\Lambda}{dZ}\ln\frac{\Lambda}{\Lambda+Z} - \omega\ln\frac{v_{f\,\omega}}{v_{f\,o}} - \ln\frac{{}^*v_f}{v_{f\,o}} - (j-1)\ln v_{f\,o} - j\ln\left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} - \ln\frac{8\pi^2}{\rho_i m^{3/2}}\sqrt{JKL} - \frac{3}{2}\ln j - 1\right]$$

$$+RT\left\{\varkappa[\Phi_{\varkappa}(v) - \Phi_B(v)] - \varkappa\ln\frac{v_{f\,\varkappa}}{v_{f\,B}}\right\}. \quad (18)$$

Für flüssige Teilchen ergibt sich bei hinreichend großem j

$$^*\mu_j = N_L\{\omega[\Phi_{j\,\omega}(v) - \Phi_{j\,o}(v)] + (j-1)\,\Phi_{j\,o}(v) + {}^*\Phi_j(v)\}$$

$$+RT\left[\ln\frac{Z}{Z+\Lambda} + \frac{d\Lambda}{dZ}\ln\frac{\Lambda}{Z+\Lambda} - \omega\ln\frac{v_{f\,\omega}}{v_{f\,o}} - \ln\frac{{}^*v_f}{v_{f\,o}} - j\ln v_{f\,o} - j\ln\left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} - \frac{3}{2}\ln j - j - 1\right]$$

$$+RT\left\{\varkappa[\Phi_{\varkappa}(v) - \Phi_B(v)] - \varkappa\ln\frac{v_{f\,\varkappa}}{v_{f\,B}}\right\}. \quad (18a)$$

Durch Vergleich der statistisch abgeleiteten Gleichungen (18) bzw. (18a) mit der mit Hilfe des Gedankenexperiments gewonnenen Gl. (8) ist es nun möglich, die Bedeutung des Aktivitätskoeffizienten f_{ij} und der Entropie-Größe Δs_j herauszustellen.

Bezeichnet man mit δ_ω die Zahl der resistenten Gruppen von A in einem Quadratzentimeter der Teilchengrenzschicht, so ist $\omega = \delta_\omega\, o_j$. Wären die Teilchen im Vakuum dispergiert, (oder was praktisch dasselbe ist, in einem Gas) so ergibt sich für die Oberflächenarbeit σ_A nach einer Ableitung von Lennard-Jones[16])

$$\Phi_{j\,\omega}(v) - \Phi_{j\,o}(v) - kT\ln\frac{v_{f\,\omega}}{v_{f\,o}} = \frac{\sigma_A}{\delta_\omega} . \quad (19)$$

Nun gilt für die Grenzflächenarbeit zwischen A und B grundsätzlich ein gleichartiger Ausdruck. Man erhält ihn, wenn man zu Gl. (19) den entsprechenden Ausdruck für das Dispersionsmittel B addiert, denn die Potentialfunktionen und freien Volumen für beide Substanzen sollen ja für die speziellen Grenzflächen der Teilchensorte i gelten. Man erhält dann

$$\omega[\Phi_{j\,\omega}(v) - \Phi_{j\,o}(v)] + \varkappa[\Phi_{\varkappa}(v) - \Phi_B(v)] - \omega kT \cdot \ln\frac{v_{f\,\omega}}{v_{f\,o}} - \varkappa kT\ln\frac{v_{\varkappa}}{v_B} = \frac{\omega\sigma_A}{\delta_\omega} + \frac{\varkappa\sigma_B}{\delta_\varkappa} = \sigma_{AB}\, O_j \quad (20)$$

mit

$$O_j = \frac{\omega\varkappa(\delta_\omega + \delta_\varkappa)}{2\delta_\omega\,\delta_\varkappa} .$$

Das chemische Potential eines reinen festen Stoffes ist, (mit j multipliziert)

$$j\mu_o = jN_L\Phi_{j\,o}(v) - jRT\left[\ln v_{f\,o} + \ln\left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2}\right]. \quad (21)$$

[16]) J. E. Lennard-Jones, Trans. Far. Soc. 34, 1156 (1940).

Das chemische Potential einer Flüssigkeit ist von gleicher Form, nur ist von Gl. (21) noch jRT zu subtrahieren.

Wird weiterhin der Einfachheit halber σ_{AB} als von j unabhängig angesehen, so wird das Integral in Gl. (8) gleich $\sigma_{AB} o_j$. Dies ist zur Berechnung von f_j und Δs_j ohne weiteres zulässig. Durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für die chemischen Potentiale (8) und (18) bzw. (18a) unter Berücksichtigung von Gl. (20) und (21) ergibt sich für feste Teilchen:

$$N_L[{}^*\Phi_j(v)+\Phi_{j\,rot}(v)-2\Phi_{j\,o}(v)]+RT\left[\ln\frac{Z}{Z+\Lambda}+\frac{d\Lambda}{dZ}\ln\frac{\Lambda}{Z+\Lambda}+\ln\frac{v_{f\,o}}{{}^*v_f}+\ln v_{f\,o}-1-\ln\frac{8\pi^2}{\rho_i m_j^{3/2}}(JKL)^{3/2}-\frac{3}{2}\ln j\right]=$$
$$RT(\ln x_i+\ln f_j)-N_L T\Delta s_j \qquad (22)$$

und für flüssige Teilchen

$$N_L[{}^*\Phi_j(v)-\Phi_{j\,o}(v)]+RT\left(\ln\frac{Z}{Z+\Lambda}+\frac{d\Lambda}{dZ}\ln\frac{\Lambda}{Z+\Lambda}+\ln\frac{v_{f\,o}}{{}^*v_f}-\frac{3}{2}\ln j-1\right)=RT(\ln x_j+\ln f_j)+N_L T\Delta s_j. \qquad (23)$$

Daraus erhält man für feste Substanzen:

$$\ln f_j=[{}^*\Phi_j(v)+\Phi_{j\,rot}(v)-2\Phi_{j\,o}(v)]/kT+\ln\frac{Z+N_B}{Z+\Lambda}+\frac{d\Lambda}{dZ}\ln\frac{\Lambda}{Z+\Lambda} \qquad (24)$$

$$\Delta s_j=k\left[\ln\frac{v_{f\,o}}{{}^*v_f}+\ln v_{f\,o}-\ln\frac{8\pi^2}{\rho_i m_j^{3/2}}(JKL)^{1/2}-\frac{3}{2}\ln j-1\right] \qquad (24a)$$

und für flüssige Systeme:

$$\ln f_j=[{}^*\Phi_j(v)-\Phi_{j\,o}(v)]/kT+\ln\frac{Z+N_B}{Z+\Lambda}+\frac{d\Lambda}{dZ}\ln\frac{\Lambda}{Z+\Lambda} \qquad (25)$$

$$\Delta s_j=-k\left(\ln\frac{v_{f\,o}}{{}^*v_f}-\frac{3}{2}\ln j-1\right). \qquad (25a)$$

Wie die vorstehenden Gleichungen zeigen, liefert die statistische Ableitung des chemischen Potentials für die Aktivitätskoeffizienten und Dispersionsentropien zunächst nur formelle Ausdrücke, die sich ohne zusätzliche Theorien nicht auswerten lassen. Das gilt besonders für die ersten Summanden der Gl. (24) und (25), welche die Einflüsse der Gravitation, der elektrischen Ladungen, der van der Waals-Londonschen Attraktionskräfte usw. beschreiben sollen. Für den zweiten und dritten Summand beider Gleichungen, welche das Eigenvolumen und die Gestalt der Teilchen berücksichtigen, können die Ansätze von A. Münster[17]) verwendet werden. Die Größe $v_{fo}/{}^*v_f$ der Gleichungen (24a) und (25a) läßt sich ebenfalls leicht berechnen.

[17]) A. Münster, loc. cit.

In den folgenden Abschnitten soll versucht werden, eine Berechnung bzw. Abschätzung der vorgenannten Größen vorzunehmen. Die Betrachtungen sollen sich dabei auf kugelförmige Teilchen beschränken. Wird Gl. (25) in der nachstehenden Form

$$\ln f_j=f(\psi)+\varphi(v) \qquad (26)$$

geschrieben, so ist

$$f(\psi)=[{}^*\Phi_j(v)-\Phi_{j\,o}(v)]/kT \qquad (26a)$$

$$\varphi(v)=\ln\frac{Z+N_B}{Z+\Lambda}+\frac{d\Lambda}{dZ}\ln\frac{\Lambda}{Z+\Lambda}. \qquad (26b)$$

4. Berechnung von f(ψ)

Da die Gravitation zunächst in unsere Betrachtungen nicht einbezogen werden soll, beschränkt sich die Berechnung von f(ψ) auf eine solche des Einflusses elektrischer Ladungen und der van der Waals-Londonschen Anziehung. Diese kann sich direkt an die Rechnungen anschließen, welche von Verwey und Overbeek[18]) im Hinblick auf eine Theorie der lyophoben Kolloide gemacht worden sind. Die genannten Autoren haben die potentielle (elektrostatische) Energie auch von kugelförmigen Teilchen in Abhängigkeit vom gegenseitigen Abstand, von der Größe und Ladung der Teilchen und von der Konzentration der Elektrolyte im Dispersionsmittel unter Berücksichtigung der van der Waals-Londonschen Kräfte berechnet. Damit ist ψ als Ortsfunktion bekannt. Man kann jetzt den elektrischen Anteil der freien Energie A nach der Debye-Hückelschen Methode in der Weise abschätzen, daß man das kolloide System zunächst im ungeladenen Zustand auf die festgelegte Konzentration bringt und es dann auf das in die-

[18]) E. J. Verwey u. J. T. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (Amsterdam 1949).

sem Zustand herrschende Potential auflädt. Man erhält dann für 1 Mol Teilchen:

$$A_{el} = N_L \psi \int_0^1 \lambda \, d\lambda = \frac{1}{2} N_L \psi \,. \qquad (27)$$

Beim Hinzufügen von z Molen Teilchen zur Dispersion ist die Änderung der freien Energie $F_{el} = ZA_{el}$ und das entsprechende chemische Potential

$$\frac{dF_{el}}{dz} = A_{el} + z \frac{dA_{el}}{dz} \,.$$

Der letzte Ausdruck stellt die gesuchte f (ψ) dar.

Die Größe ist bei Verwey und Overbeek als Funktion der Größe a/r dargestellt (a = Partikelabstand, r = Partikelradius). Nimmt man an, daß die Koordinationszahl eines Teilchens im System gleich 8 ist, (kubisch dichteste Kugelpackung) so erhält man

$$a = (3 \cdot 2^{1/2} \, V/Z)^{1/3} .$$

Für den Teilchenradius gilt

$$r = (3 j v_j / 4\pi)^{1/3}$$

(v_j = Molvolumen der Substanz A im Teilchen), das Volumen V ist $n_j v_j + n_B v_B$ (v_B = Molvolumen des Dispersionsmittels B). Damit wird

$$\frac{a}{r} = (\pi \, 2^{1/2} / {}^*n_j)^{1/3}$$

(${}^*n_j$ = Volumenbruch)

Es ist nun

$$z \frac{dA_{el}}{dz} = N_L \frac{z}{2} \frac{d\psi}{dz} = N_L \frac{z}{2} \frac{d\psi}{d(a/r)} \frac{d(a/r)}{d^*n_j} \frac{d^*n_j}{dz} \,.$$

Die Ausrechnung ergibt unter Berücksichtigung von Gl. (27)

$$\frac{dF_{el}}{dz} = N_L \left[\psi/2 - z j 0{,}259 \, {}^*n_B \, {}^*n_j^{-4/3} \, d\psi/d(a/r) \right] = f(\psi) \,. \qquad (29)$$

Wird in dem letzten Ausdruck die Größe $d\psi/d(a/r)$ nach Verwey und Overbeek berechnet, so lassen sich numerische Werte für f(ψ) angeben. Die Ergebnisse zeigen die Kurven 1, 2 und 3 der Abb. (2). Als Ordinatenmaßstab ist RT gewählt worden. Die Kurven beziehen sich auf ein ζ-Potential von 26,5 mV, 1 entspricht einer Elektrolytkonzentration von 10^{-5} Mol/l (gewöhnliches destilliertes Wasser), 2 entspricht 10^{-4} und 3 10^{-3} Mol/l.

Der Einfluß der elektrischen Ladungen auf das chemische Potential macht sich auch bei sehr geringen Elektrolytkonzentrationen erst bei Volumenbrüchen oberhalb 0,02 bemerkbar. Die anziehenden Kräfte wirken erst bei sehr hohen Konzentrationen, wenn sich die Teilchen schon fast berühren.

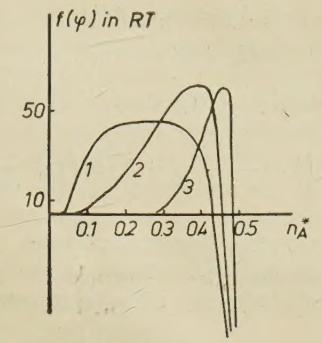


Abb. 2 Abhängigkeit der Größe f(ψ) vom Volumenbruch n_A^*
Kurve 1 für Elektrolytkonzentration 10^{-5} Mol/L
Kurve 2 für Elektrolytkonzentration 10^{-4} Mol/L
Kurve 3 für Elektrolytkonzentration 10^{-3} Mol/L

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß der durch f(ψ) zum Ausdruck kommende Anteil der freien Energie in Wirklichkeit in der Grenzflächenarbeit enthalten ist, nur der bequemen Analyse wegen ist er hier unabhängig davon behandelt worden. Die elektrische Doppelschicht entsteht bei der Bildung der Grenzfläche, daher müssen die daraus resultierenden abstoßenden oder anziehenden Kräfte zwischen den Partikeln ebenfalls bei der Grenzflächenbildung überwunden oder gewonnen werden. Die Grenzflächenarbeit ist also in Wirklichkeit konzentrationsabhängig. In unserem Beispiel des ersten Kapitels wäre es durchaus nicht gleichgültig, ob der gegenseitige Abstand der Kapillaren (vgl. Abb. 1) groß oder gering ist, (und ob Elektrolyte im Dispersionsmittel vorhanden sind oder nicht). Je nach der Größe von f(ψ) müßte ein verschiedener Arbeitsbetrag zur Bildung der Tröpfchen aufgewendet werden.

Auf die Rolle, die die elektrische Ladung bei Stabilitätsbetrachtungen spielt, soll später noch zurückgekommen werden.

5. Berechnung von φ(v)

Für die Kenntnis von φ(v) ist es lediglich nötig, die in der Gleichung (26 b) auftretende Größe Λ zu berechnen. Dies ist durch Verwendung des entsprechenden Ausdrucks von A. Münster[19]) leicht möglich. Es gilt:

$$\Lambda = (N_B + j Z) \rho - \frac{1}{2} (1 + \alpha) \rho j Z \,. \qquad (30)$$

Hierin ist α ein Faktor, der von der Molekülgestalt abhängt; für Kugeln (Tröpfchen) gilt $\alpha = 7$. ρ ist die Zahl der Konfigurationen eines Teilchens bei einem festgehaltenen Baustein; für Kugeln ist $\rho = 1$. Man erhält dann für kugelförmige Teilchen

[19]) A. Münster, loc. cit.

$$\Lambda_\varkappa = N_B - 3jZ \tag{31}$$

$$d\Lambda_\varkappa / dZ = -3j. \tag{32}$$

Aus Gl. (26b), (31) und (32) ergibt sich dann:

$$\varphi(v) = -\ln\left(1 - \frac{3jZ}{N_B + Z}\right) + 3j \ln\left(1 + \frac{3jZ}{N_B - 3jZ}\right). \tag{33}$$

Bei geringen Konzentrationen wird jZ klein gegen N_B (jZ ist die Gesamtzahl der Einzelmoleküle!), so daß dann angenähert gilt:

$$\varphi(v) \sim \frac{3jZ}{N_B} + \frac{3jZ}{N_B - 3jZ}. \tag{33a}$$

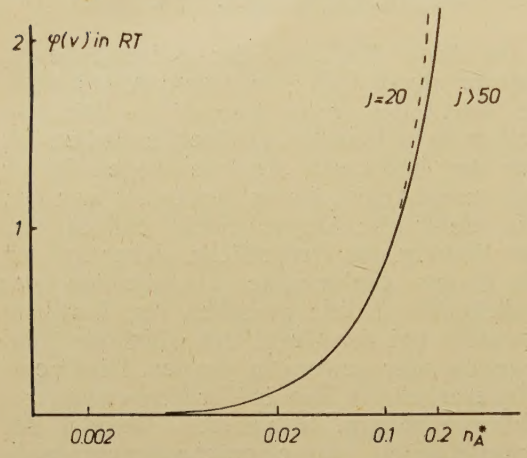


Abb. 3 Abhängigkeit der Größe φ(v) vom Volumenbruch n^*_A

In Abb. 3 ist φ(v) gegen den natürlichen Logarithmus des Volumenbruchs als Konzentrationsmaß aufgetragen. Es ist darauf ersichtlich, daß φ(v) für kleine Konzentrationen praktisch gleich Null ist, oberhalb von 0,1 können die Werte erheblich werden. Bemerkenswert ist dabei, daß φ(v) für Werte von über 50 für j nur unwesentlich differiert.

6. Berechnung von $^*v_f/v_{fo}$

Die Dispersionsentropie, wie sie durch Gl. (25a) zum Ausdruck kommt, enthält die Größe $^*v_f/v_{fo}$. Ihre Berechnung kann auf folgende Weise vorgenommen werden.

$^*v_f$ ist entsprechend der hier durchgeführten Aufteilung der Zustandssumme das freie Volumen des Teilchenschwerpunktes, da das gesamte freie Volumen — als Gesamtheit der resistenten Gruppen im Teilchen — in den Teilsummen $\mathfrak{Z}_{io}$ und $\mathfrak{Z}_{i\omega}$ auftritt. Man braucht daher nur die Summe der freien Volumen der resistenten Gruppen im Teilchen durch j zu dividieren und erhält:

$$^*v_f = [(j-\omega)\, v_{fo} + \omega\, v_{f\omega}]/j$$

$$^*v_f/v_{f_0} = 1 - (1 - v_{f\omega}/v_{fo})\omega/j. \tag{34}$$

Der in dieser Gleichung auftretende Quotient $v_{f\omega}/v_{fo}$ läßt sich durch Differentiation der Gl. (19) in erster Näherung berechnen. Es ist

$$\frac{1}{\delta}\frac{d\sigma_{AB}}{dT} = k \ln (v_{f\omega}/v_{fo}) + k\, T (v_{fo}/v_{f\omega})\, d\,(v_{f\omega}/v_{fo})/d\,T.$$

Wenn man $v_{f\omega}/v_{fo}$ als temperaturunabhängig ansieht[20]), fällt der zweite Summand fort, und man erhält

$$v_{f\omega}/v_{fo} \simeq \exp\left[(1/\delta k T)\, d\sigma_{AB}/dT\right]$$

und

$$^*v_f/v_{fo} \simeq 1 - \{1 - \exp\left[(1/\delta k T)\, d\sigma_{AB}/dT\right]\}\omega/j. \tag{35}$$

Bei einem System mit flüssigen Teilchen in einer Flüssigkeit, deren Temperaturkoeffizient der Grenzflächenarbeit etwa 0,1 erg/cm/grad ist (Eötvössche Regel), ist die Belegungsdichte der Grenzfläche $5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm².ω/j berechnet sich aus den geometrischen Daten (Kugel) bei monomolekularer Grenzschichtdicke und für hinreichend große Werte von j zu $(36\pi/j)^{1/3}$.

Es ist dann

$$^*v_f/v_{fo} = 1 - (36\pi/j)^{1/3}\,[1 - \exp(0{,}1/5 \cdot 10^{14} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-16})]$$

$$= 1 - (5{,}08/j^{1/3})\,(1 - \exp 1{,}43).$$

Wenn sich alle resistenten Gruppen in der Grenzschicht befinden, ist ω/j offensichtlich gleich 1, dies kann bei sehr kleinen Teilchen durchaus vorkommen. $^*v_f/v_{fo}$ ist dann 4,21 und $R \ln {}^*v_f/v_{fo} = 2{,}83$ Clausius/Mol, für $j = 500$ ist $^*v_f/v_{fo} = 3{,}06$ und $R \ln {}^*v_f/v_{fo} = 2{,}21$ Clausius/Mol, für $j = 10^4$ sind die entsprechenden Werte 1,75 und 1,15. Für unendlich große j ist $R \ln {}^*v_f/v_{fo} = 0$.

Aus dieser Überschlagsrechnung ist ersichtlich, daß der Beitrag des Gliedes $R \ln {}^*v_f/v_{fo}$ zur gesamten Änderung der Entropie sehr klein ist und mit zunehmender Teilchengröße abnimmt. Bei Zimmertemperatur steuert es zur Änderung der freien Enthalpie des Systems etwa 1 kcal bei.

7. Das chemische Potential für eine flüssig/flüssige Zerteilung

Faßt man die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte zusammen, so läßt sich $^*\mu_j$ für eine flüssig/flüssige Zerteilung angeben. Es ergibt sich aus den Gl. (8), (18a) (25), (25a), (29), (33) und (35).

[20]) Dies bedeutet keinen großen Fehler, denn bei den meisten Stoffpaaren ist der Temperaturkoeffizient der Grenzflächenarbeit bis in die Nähe des kritischen Punktes ziemlich konstant.

$$
\begin{aligned}
{}^{*}\mu_j = {} & R\,T \ln x_j + N_L\, o_j\, \sigma_{AB} + j\,\mu_o - R\,T\,(\ln j - 1) \\
& + R\,T\left\{\psi/2 - 0{,}546\, V_{mA}\, n_A\, n_B^{*}\, n_A^{*-4/3}\,[d\psi/d\,(a/r)]/V\right\} \\
& - R\,T\left[\ln(1 - 3n_A/n_B + z) - 3j \ln(1 + 3n_A/n_B - 3n_A)\right] \\
& + R\,T \ln\left(1 - \left\{1 - \exp\left[(1/\delta k T)\, d\,\sigma_{AB}/d\,T\right]\right\}\omega/j\right) .
\end{aligned}
\tag{36}
$$

Der 5. und 6. Summand dieser Gleichung repräsentiert $RT \ln f_j$. Der Aktivitätskoeffizient ist in konzentrierten Dispersionen nach den Ausführungen der Abschnitte 3 und 4 größer als 1. Im Gegensatz zu einfachen Lösungen insbesondere von Elektrolyten ist das chemische Potential einer konzentrierten Dispersion größer als das einer verdünnten. Der Aktivitätskoeffizient ist von der Teilchengröße in weitem Maße unabhängig und wird in verdünnten Dispersionen ($n_j < 0{,}02$) praktisch gleich 1.

Die Dispersionsentropie wird im Wesentlichen durch $\ln j$ bestimmt, der Anteil von $RT \ln {}^{*}v_f / v_{fo}$ ist nur bei ziemlich kleinen Teilchen von der Größenordnung 1—2 kcal/Mol Teilchen und nimmt mit zunehmender Teilchengröße ab.

Für verdünnte Dispersionen nicht zu kleiner Teilchen mit Kugelform, wie sie wohl bei den gebräuchlichsten kolloiden Lösungen vorliegen dürften, kann daher an Stelle von (36) folgende Näherungslösung treten:

$$
{}^{*}\mu_j \simeq R\,T \ln x_j + N_L\, o_j\, \sigma_{AB} + j\,\mu_o - R\,T\left(\frac{3}{2}\ln j - 1\right).
\tag{36a}
$$

Dieser Ausdruck kann mit hinreichender Genauigkeit für die in den nachfolgenden Kapiteln angestellten Betrachtungen verwendet werden.

Die Ableitung des chemischen Potentials einer kolloiden Zerteilung erlaubt es nun, verschiedene thermodynamische Fragen zu beantworten, die für die Behandlung kolloider Systeme von grundsätzlicher Bedeutung sind.

8. Sind kolloide Systeme thermodynamisch als homogen oder als heterogen anzusehen?

Die kolloiden Systeme sind Mehrstoffsysteme. Sind sie aber als Mehrphasensystem oder als Einphasensystem anzusehen?

Bei dem Versuch einer Anwendung der üblichen thermodynamischen Kriterien gerät man in ein Dilemma. Das homogene (Einphasen-) System ist definitionsgemäß im ganzen Raum gleichmäßig und kontinuierlich mit Materie erfüllt. Das kolloide System enthält jedoch Diskontinuitäten, die sich mit geeigneten Mitteln feststellen lassen und die weit über statistische Schwankungen hinausgehen können. Es könnte daher als heterogenes (Mehrphasen-) System angesehen werden, in welchem die dispergierte Substanz die eine Phase, das Dispersionsmittel die zweite Phase darstellt. Das thermodynamische Kriterium für ein Mehrphasensystem verlangt aber ausdrücklich, daß die auftretenden Grenzflächen gegenüber dem Volumen der beteiligten Phasen vernachlässigbar klein sein sollen[21]).

Dies trifft wieder beim kolloiden System nicht zu, das Verhältnis von Grenzfläche zu Volumen ist im Gegenteil sehr groß. Man könnte es daher als heterogenes System „mit Grenzfläche" behandeln. Diese Schwierigkeiten haben Wo. Ostwald[22]) dazu geführt, die kolloiden Systeme vollständig von der klassischen Einteilung der stofflichen Systeme zu trennen und als Sonderklasse zu betrachten. Eine leistungsfähige Thermodynamik muß aber alle vorkommenden Fälle umfassen, sie muß sowohl die homogenen, heterogenen und dispersen (kolloiden) Systeme in einen eindeutigen Zusammenhang bringen.

Die chemische Thermodynamik der Mischungen befaßt sich mit der Änderung von Zuständen und energetischen Größen gewisser unteilbarer Einheiten, der resistenten Gruppen. Sobald ein kolloides Teilchen selbst eine solche resistente Gruppe ist, wie es z. B. bei Makromolekülen der Fall ist, bereitet die phasentheoretische Behandlungsweise grundsätzlich keine Schwierigkeiten. Die Lösung einer hochmolekularen Substanz weist keine anderen Diskontinuitäten als die der resistenten Gruppen auf, ist thermodynamisch also homogen. Im allgemeinen Fall sind aber resistente Gruppen und kolloide Diskontinuitäten nicht identisch.

Die Definition unseres chemischen Potentials ${}^{*}\mu_j$ ist daher nur formeller Art, denn die eigentliche Definition des chemischen Potentials verlangt eine Differentiation der freien Energie oder Enthalpie nach der Molzahl der in Frage stehenden resistenten Gruppen. Das in Gl. (18) bzw. (18a) verwendete $z = Z/N_L$, die Teilchenmolzahl, entspricht dieser Definition nicht. Um den Anschluß an die herkömmliche Thermodynamik der Mischungen zu erreichen, ist es erforderlich, ein

[21]) W. Gibbs, Thermodynamische Studien, übersetzt von Wi. Ostwald (Leipzig 1892).

[22]) In $\mu_{\omega 1}$ ist die Entropieänderung, die durch das Auftreten der 3 Translationsfreiheitsgrade entsteht, nicht enthalten!

definitionsgemäß richtiges chemisches Potential abzuleiten.

Dies kann in der Weise geschehen, daß man sich die Teilchen eines kolloiden Systems sukzessiv aus ihren Bausteinen aufgebaut denkt. Man kann nach einem vorgeschriebenen Bauplan in j Einzelschritten jeweils 1 Mol resistente Gruppen zum System zufügen, um schließlich 1 Mol Teilchen zu erhalten. Die gesamte Änderung der freien Enthalpie ist dann die Summe ihrer Änderungen bei jedem einzelnen Schritt, und man erhält:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)_j = \frac{\partial G}{\partial n_1} + \frac{\partial G}{\partial n_2} + \cdots \frac{\partial G}{\partial n_j} = \sum_j \frac{\partial G}{\partial n_j}. \qquad (37)$$

Natürlich sind die Beträge der Änderungen bei den einzelnen Schritten verschieden groß, je nachdem die resistente Gruppe im Innern oder in der Grenzschicht des Teilchens angebaut wird (oder ob es bei festen Teilchen in eine Fläche, Kante oder Ecke kommt). Wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen, ist es aber für die Mischungsthermodynamik ausreichend, mit einem mittleren Betrag zu operieren. Dieser ist definiert durch:

$$\bar{\mu}_j = \frac{1}{j}\sum_j \frac{\partial G}{\partial n_j} = \frac{1}{j}\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)_j = {}^*\mu_j/j. \qquad (38)$$

Die Größe $\bar{\mu}_j$ ist ein der Definition wirklich entsprechendes chemisches Potential und kann nun genau wie dieses angewendet werden. In Verbindung mit den Gl. (36) bzw. (36a) läßt sie sofort die Stellung der kolloiden Systeme in der Thermodynamik der Mischphasen erkennen. Es ist z. B. für verdünnte Emulsionen

$$\bar{\mu}_j = (1/j)\,RT \ln x_j + (1/j)\,N_L\, o_j\, \sigma_{AB} - (1/j)\,RT\left(\frac{3}{2}\ln j - 1\right) + \mu_o. \qquad (39)$$

Die Grenzflächenarbeit läßt sich entsprechend Gl. (19) bzw. (20) auch in der Form schreiben

$$N_L\, o_j\, \sigma_{AB} = \omega\,(\mu_{\omega j} - \mu_o), \qquad (40)$$

da $\Phi_\omega(v) - kT \ln v_{f\omega}$ und $\Phi_o(v) - kT \ln v_{fo}$ echte chemische Potentiale darstellen. $\mu_{\omega j}$ wäre das chemische Potential eines Moleküls in der Grenzschicht der Teilchen. Aus den Gl. (39) und (40) erhält man

$$\bar{\mu}_j = \mu_o + (1/j)\left[RT \ln x_j + \omega\,(\mu_{\omega j} - \mu_o) - RT\left(\frac{3}{2}\ln j - 1\right)\right] \qquad (41)$$

Diese Gleichung beschreibt prinzipiell das Verhalten jedes Zweistoffsystems in Abhängigkeit vom Zerteilungsgrad einschließlich des homogenen und heterogenen Systems.

Ist $j = 1$, liegt ein homogenes System vor, und man erhält:

$$\mu_1 = RT \ln x_1 + \mu_{\omega 1} + RT, \qquad (42)$$

wobei

$$\mu_{\omega 1} + RT = \mu_{o1}$$

wird[22]).

Wird $j > 1$, tritt also Aggregation ein, so gilt Gl. (41), es ist jedoch zu erkennen, daß der in der Klammer stehende Ausdruck mit zunehmendem j immer mehr an Gewicht verliert.

Bei $j = \infty$ liegt das ideale heterogene System vor und die den dispersen Zustand charakterisierenden Glieder verschwinden. Man erhält

$$\bar{\mu}_\infty = \mu_o$$

wie es auch verlangt werden muß. Allerdings muß als einschränkende Bedingung verlangt werden, daß ω eine eindeutige Funktion von j ist, da nur dann der Faktor ω/j für hinreichend große j gleich Null wird.

Andererseits wird Gl. (41) im Prinzip auch der Fälle gerecht, bei denen zwar $1/j$ sehr klein, ω/j aber noch merkliche Werte annimmt wie z. B. bei difformen Systemen, wo etwa Filme, Fäden, poröse Systeme oder dergleichen vorliegen[23]). In diesen Fällen verschwindet das Aktivitäts- und Entropieglied, die Grenzflächenarbeit leistet aber noch einen erheblichen Beitrag zum chemischen Potential.

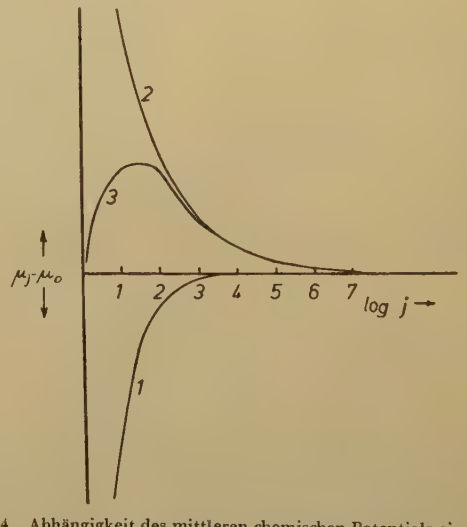


Abb. 4 Abhängigkeit des mittleren chemischen Potentials eines dispersen Systems von der Teilchengröße (log j)
Kurve 1: $RT \ln x_j$ Kurve 2: $N_L\, o_j\, \sigma_{AB} - RT\left(\frac{3}{2}\ln j - 1\right)$
Kurve 3: $\mu_j - \mu_o$

[23]) Vgl. etwa Wo. Ostwald in Kolloidchem. Taschenbuch (Leipzig 1944).

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von

Dr. Ing. WERNER MATZ

Frankfurt (Main) - Höchst

XVI, 356 Seiten mit 114 Abbildungen, 1949

Preis: Brosch. DM 26.–, geb. DM 28.–

Die ersten Urteile:

Der Verfasser hat die angewandte Thermodynamik um ein wertvolles und originelles Buch bereichert. In einer Geschlossenheit und der methodisch-konsequenten Durchführung der Beweisführungen stellt das Buch eine bewundernswürdige Leistung eines an verantwortlicher Stelle in der chemisch-technischen Industrie tätigen Fachmannes dar. Die Ausstattung des Buches ist ausgezeichnet. *R. Plank in:* ***VDI-Zeitschrift***

Das Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und wendet sich mithin nicht an den Theoretiker, sondern an alle Ingenieure, die sich mit den Fragen des Wärme- und Stoffaustausches beschäftigen müssen. Es kann festgestellt werden, daß der Verfasser mit außerordentlicher Sachkenntnis das durchaus nicht einfache Gebiet erschöpfend behandelt hat, so daß diese grundlegende Arbeit ein eingehendes Studium verlohnt.

Textil-Praxis

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT/MAIN

Die Mehrzahl der Ingenieure und die Werksbibliotheken sind durch die Kriegsereignisse um den wertvollen Bestand ihrer Fachbücher gekommen. Der Fortschritt des Auslandes ginguns mangels Auslandszeitschriften und Büchern verloren. In der Nachkriegszeit kam noch der Ausfall an eigener Literatur hinzu. Möglichkeiten, Verluste durch Neuerscheinungen auszugleichen, sind doch noch sehr gering. Man kann es daher nicht warm genug begrüßen und es als eine Tat bezeichnen, die dem Verfasser und dem Verlag zur Anerkennung gereicht, wenn ersterer ein Werk verfaßte, das allen auf dem Gebiet der Verfahrenstechnik arbeitenden Ingenieuren alle neuen Betrachtungsweisen und Darstellungsarten der Vorgänge des Stoff- und Wärmeaustausches unter Berücksichtigung der im Ausland gewonnenen Erkenntnisse zu einem geschlossenen Ganzen brachte. ***Seifen-Öle-Fette-Wachse***

Die Feststellung, daß dem Praktiker eine Thermodynamik gegeben ist, welche die Vorgänge des Wärme- und Stoffaustausches von den theoretischen Grundlagen bis zu Anwendungsbeispielen behandelt, wäre genügende Empfehlung für ein Werk. Aber mit dieser Feststellung wäre die Leistung des Verfassers nicht vollständig gewürdigt. Neben dem Blick auf die Anwendung ist ihm auch das Bedürfnis eigen, die theoretischen Zusammenhänge bis zu Ende durchzudenken, und so enthält das Buch manche Abschnitte, z. B. aus der Thermodynamik der Mischphasen, die man in anderen Darstellungen dieser Art nicht findet, sowie originelle Überlegungen des Verfassers wie etwa über das harmonische Poldreieck oder über thermodynamische Kreisprozesse. Im ganzen ein Buch, das auch dem Chemiker Anregung und Belehrung bietet. *W. Jost in:* ***Kolloid-Zeitschrift***

Unter den neuen Büchern über chemische Technik zeichnet sich diese erste Ausgabe einer angewandten Thermodynamik für Verfahrensingenieure und Betriebschemiker durch klare und strenge Darstellung der wissenschaftlichen Grundlagen, durch glückliche Stoffauswahl und durch lebendige Beziehung zur Praxis aus. In überlegener Weise, wie sie nur aus durchdringender Bemühung um den Kern jedes Problems reift, werden mathematische, schaubildliche und ähnlichkeitsphysikalische Methoden koordiniert und als Erkenntnismittel kritisch benutzt.

Die Umschau

Aus dem Inhalt:

I. Allgemeine Grundlagen:
1. Betrachtungsweisen und Darstellungsarten — 2. Zustände und Eigenschaften der Stoffe — 3. Der erste Hauptsatz und die Energie — 4. Der zweite Hauptsatz und die Entropie — 5. Der Gleichgewichtszustand — 6. Das allgemeine Ähnlichkeitsprinzip beim Wärme- und Stoffaustausch.

II. Der Wärme- und Stoffaustausch im Gegenstrom zwischen zwei Phasen:
1. Das harmonische Poldreieck — 2. Der Wärmeaustauscher — 3. Wärmeaustausch durch Blasen — 4. Anheiz- und Abkühlvorgänge bei Gefäßen — 5. Der Stoffaustausch im Gegenstrom — 6. Ähnlichkeit zwischen Reibung, Wärme- und Stoffaustausch.

III. Wärme- und Stoffaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit bei einheitlichen Stoffen:
1. Verdampfungsvorgang — 2. Dampf-Luftgemische.

IV. Wärme- und Stoffaustausch bei der Destillation:
1. Darstellungsweise der Gemischzusammensetzung — 2. Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit — 3. Die Wärme und Stoffbewegung bei der Destillation.

V. Wärme- und Stoffaustausch bei der Adsorption:
1. Allgemeines über Adsorption — 2. Die theoretischen Grundlagen — 3. Die industrielle Ausnutzung der Adsorption.

VI. Wärme- und Stoffaustausch bei der Absorption:
1. Allgemeines über Absorption — 2. Die theoretischen Grundlagen der Absorption — 3. Die industrielle Ausnutzung der Absorption.

VII. Wärme- und Stoffaustausch bei der Extraktion:
1. Allgemeine Begriffe und Vergleich mit der Destillation — 2. Theoretische Grundlagen — 3. Die industrielle Anwendung der Extraktion.

VIII. Anhang:
Thermodynamische Kreisprozesse in vektoranalytischer Behandlung — 1. Vektoranalytische Grundlagen — 2. Die mechanischen und thermodynamischen Kreisprozesse.

IX. Schrifttum.

X. Namen- und Sachverzeichnis.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT/MAIN

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von Dr. Ludwig Kratz (Landshut), XII, 377 S. mit 77 Abb. u. 20 Tab., 1950 DM 41.50, Ganzleinen DM 44.—

Nach einführenden grundsätzlichen Betrachtungen über die pH-Messung halten sich die Ausführungen über die Glaselektrode an die bewährte Dreiteilung des Stoffes in Grundlagen, Methoden und Anwendungen, wobei Teil II eine lockere Unterteilung in mit dem Glas zusammenhängende chemische und physikalisch-meßtechnische Probleme erkennen läßt. Angeschlossen sind einige für die praktische Arbeit wichtige Tabellen.

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Prof. Dr. Günther Schiemann (Istanbul) etwa 160 S. mit 5 Abb., ca. DM 18.— (Erscheint Spätsommer 1950).

Hauptabschnitte des Buches: *I. Technisches Interesse an organischen Fluorverbindungen — Aliphatische Fluorverbindungen: Herstellung, Eigenschaften, technische Verwendung aliphatischer araliphatischer Fluorverbindungen (Farbstoffe mit aromatisch gebundener CF_3-Gruppe) — Aromatische Fluorverbindungen: Herstellung, Eigenschaften, technische Verwendung (Farbstoffe mit aromatisch gebundenem Fluor) — II. Chemie der organischen Fluorverbindungen. Darstellungsverfahren mit rein laboratoriumsmäßiger Bedeutung — III. Patente über organische Fluorverbindungen, Literaturzitate, Tabellen, Schrifttum, Register.*

Praktikum als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidchemie

Von Dozent Dr. Heinrich Thiele (Kiel), XII, 227 S. mit 112 Abb., 1950, DM 16.— Ganzleinen DM 18.—

Für ein erfolgreiches chemisches Arbeiten ist die Kenntnis kolloidchemischer Methoden notwendig. In diesem umfassenden, mit zahlreichen Abbildungen und vielen Versuchen ausgestatteten Praktikum beginnt jeder Abschnitt mit einer kurzen Abgrenzung und Erläuterung und soweit möglich mit einem theoretischen Überblick.

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. Arthur Zart (Wuppertal), etwa 180 S. mit 28 Abb., ca. DM 17.— (Erscheint Sommer 1950)

Hauptkapitel des Buches: *Kunstfasern aus Zellulose — Fasern aus Eiweiß — Fasern aus Kunstharzen — Nachlese — Wissenschaftlicher Fortschritt — Prüfverfahren — Verwendung der Kunstfasern — Wirtschaftliches — Zusammenstellung der Eigenschaften — Vorschriftensammlung.*

Das Wetter und seine Ursachen

Von Dr. H. J. aufm Kampe (Fort Nonmouth), etwa 200 S. mit 127 Abb., ca. DM 20.— (Erscheint Herbst 1950)

Aus dem Inhalt: *Synoptischer Wetterdienst — Physikalische Grundlagen — Allgemeine Zirkulation der Atmosphäre — Zirkulation in außertropischen Breiten — Zyklonentheorie — Hochdruckgebiet — Periodische Vorgänge im Wettergeschehen — Besondere Wetterlagen — Entstehung der Eiswolken — Merkregeln für die Wettervorhersage.*

Kolloid-Zeitschrift

Herausgegeben von: Prof. Dr. L. Hock (Marburg), Prof. Dr. F. H. Müller (Marburg), Patentteil: Dr. J. Reitstötter (Berlin) — Monatlich erscheint ein Heft, 3 Hefte bilden einen Band, Preis des Bandes DM 24.—

You also probably might be interested to know, that the first issue of Kolloid-Zeitschrift has created extreme sensation troughout the United States.
Prof. Dr. E. A. H., Cambridge/Mass.

Ich gratuliere Ihnen, Herr Redakteur und Ihren Mitarbeitern zu solch einer ausgezeichneten Auflage. Ich habe keinen Zweifel über das, daß die K.-Z. auch jetzt, wie vorher, eine führende Zeitschrift im Gebiet der Kolloidchemie sein wird.
Prof. Dr. T., Buenos Aires.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT/MAIN
Neue Verlagsanschrift ab 1. 7. 50: (16) Darmstadt, Holzhofallee 25

Um die Verhältnisse zu veranschaulichen, ist auf Abb. 4 die Abhängigkeit der Größe μ_j von j dargestellt. Um den Einfluß jedes Summanden der Gl. (41) erkennen zu können, sind die Funktionen dieser Glieder gesondert eingezeichnet worden. Hierbei wurde folgendes Beispiel gewählt. 1 Mol der Substanz A wird in zusammenhängender Form in das Dispersionsmittel eingebracht, so daß $j = N_L$ ist. Nun wird die Substanz derart zerteilt, daß bei jedem Schritt $Z = N_L/j$ Teilchen, bzw. $z = Z/N_L = 1/j$ Mole Teilchen entstehen. Die Menge des Dispersionsmittels ist so gewählt, daß bei molekularer Zerteilung die entstehende Lösung gerade gesättigt ist. Nullpunkt der Ordinate ist dann μ_o, in der positiven Richtung wurden die Werte $\mu_j - \mu_o$ aufgetragen. Dies ändert an der Betrachtungsweise nichts, da μ_o in Gl. (41) als konstanter Summand auftritt. Um den tatsächlichen Verhältnissen Rechnung zu tragen, wurde angenommen, daß $\mu_{\omega j}$ entsprechend den Stefanschen Betrachtungen[24]) (vgl. w. u.) für kleine j nicht mehr konstant sein kann und in $\mu_{o\,1}$ übergeht.

Mit Hilfe der Darstellung der Abb. 4 läßt sich deutlich erkennen, warum die Einordnung der kolloiden Systeme in das Schema der Phasenlehre auf Schwierigkeiten gestoßen ist. Obwohl das heterogene System einen idealisierten Grenzfall darstellt, ist doch zu erkennen, daß praktisch schon bei relativ geringen Teilchengrößen von Heterogenität gesprochen werden kann. Die Grenze, von der ab dies zulässig ist, ergibt sich aus reinen Zweckmäßigkeitsgründen durch die Meßgenauigkeit, die angestrebt wird. (Ist z. B. die erforderliche Genauigkeit kleiner als 0,1 cal so liegt die Grenze des heterogenen Systems etwa bei Teilchen, die mehr als 10^{12} Moleküle enthalten. Im Falle einer Ölemulsion betrüge der Teilchendurchmesser dann etwa $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm). — Die Schwierigkeit beginnt aber, wenn man fragt, ob unterhalb dieser praktischen Grenze das System als homogen anzusehen ist. Zwar kann es wegen des steigenden Einflusses der Grenzfläche nicht mehr als heterogen angesehen werden, andererseits macht sich ein Konzentrationseffekt noch nicht bemerkbar; letzterer ist aber das Merkmal einer homogenen Mischung. Es ist also ein Gebiet eines „heterogenen Systems mit Grenzfläche". Allmählich macht sich bei kleiner werdendem j auch der Konzentrationseffekt bemerkbar, und die Eigenschaften des homogenen Systems treten schärfer hervor. Es ist daraus zu ersehen, daß es, wenn überhaupt, nur aus Gründen der Genauigkeit der Darstellung oder Messung einen Sinn hat irgendwelche Grenzen zu ziehen. Die Auffassung von Wo. Ostwald[25]) über die fließenden Übergänge vom Molekül zur kompakten Materieanhäufung läßt sich somit thermodynamisch demonstrieren. Andererseits erkennt man die Berechtigung der verschiedenen Auffassungen über die Einordnung der kolloiden Systeme. (Vgl. z. B. Wo. Ostwald und Erbring[26]), A. v. Buzágh[27]). Nur haben die meisten einen Teil der Erscheinungen betrachtet und ihre Aufmerksamkeit nur einem bestimmten Gebiet der Dispersitätsfunktion zugewandt.

Wie aus dem Vorangegangenen hervorgeht, hat es wenig Sinn, bei kolloiden Systemen von den herkömmlichen phasentheoretischen Betrachtungen auszugehen. Der Grund dafür ist nicht in der Eigenart der Dispersionen zu suchen, sondern darin, daß die Thermodynamik der Mischungen unzulänglich war und einer Erweiterung bedurfte. Mit Hilfe der abgeleiteten Ausdrücke für das chemische Potential gelingt es, diese Unzulänglichkeit zu überwinden; die Einführung der Dispersitätsvariablen j und ω bzw. o_j genügt, um alle Zweistoffsysteme zu beschreiben.

An den Grenzen $j = 1$ und $j = \infty$ befinden sich das ideale homogene und heterogene System, dawischen alle kolloiden, fein- und grobdispersen Systeme, die in sich noch große Variationsmöglichkeiten ihrer Eigenschaften allein durch die Änderung des Verhältnisses ω/j besitzen.

Die thermodynamische Darstellung der Verhältnisse läßt aber noch eins deutlich erkennen. Die Grenzen $j = 1$ und $j = \infty$ sind unter normalen Verhältnissen bei allen möglichen Zerteilungen die Zustände kleinster Energie und daher am wahrscheinlichsten.

9. Stabilität kolloider Systeme

Die Darstellung des chemischen Potentials μ_j in Abhängigkeit von j der Abb. 3 bezieht sich auf den Fall, daß n_A, die Molzahl der zerteilten Substanz, bei jedem j gleich groß ist. Es besteht nun aber auch die Möglichkeit, die Existenzbedingungen beliebiger, auch polydisperser Systeme anzugeben,

[24]) J. Stefan, Wied. Ann. **29**, 655 (1886).

[25]) Wo. Ostwald, loc. cit.

[26]) Wo. Ostwald u. W. Erbring, Kolloid-Beih. **31**, 292 (1930).

[27]) A. v. Buzágh, Kolloidik (Dresden u. Leipzig 1936).

wenn man sich auf geringe Konzentrationen beschränkt.

Betrachten wir ein System, das aus dem Dispersionsmittel B besteht, in welchem n_A Mole der Substanz A derart verteilt ist, daß alle möglichen Teilchensorten auftreten, das also auch makroskopische Bodenkörper von A und echt gelöste Moleküle von A in B enthält. Fordert man, daß sich das System im Gleichgewicht befindet, so lassen sich die Gleichgewichtskonzentrationen aller Teilchensorten angeben.

Die Variation der freien Enthalpie des Systems ist

$$\delta G = -Vdp - SdT + \mu_0 dn_0 + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots \mu_j dn_j. \tag{43}$$

Ist die Änderung isotherm-isobar, so gilt für das Gleichgewicht

$$\mu_0\, dn_0 + \sum_j \mu_j dn_j = 0 \tag{44}$$

mit der Nebenbedingung

$$dn_0 + \sum_j dn_j = 0, \tag{44a}$$

da die Substanzmenge definitionsgemäß konstant sein soll. Wird Gl. (44a) mit dem Lagrange-Multiplikator λ multipliziert und zu Gl. (44) addiert, erhält man

$$(\mu_0+\lambda)\, dn_0 + (\mu_1+\lambda)\, dn_1 + (\mu_2+\lambda)\, dn_2 + \ldots (\mu_j+\lambda)\, dn_j = 0. \tag{45}$$

Bei der Wahl von $\lambda = -\mu_0$ erhält man folgendes System von Gleichungen

$$\begin{aligned} \mu_1 - \mu_0 &= 0 \\ \mu_2 - \mu_0 &= 0 \\ &\cdots \\ \mu_j - \mu_0 &= 0. \end{aligned} \tag{46}$$

Für jede Teilchensorte existiert also eine Gleichung von der Form (46). Die Gleichgewichtskonzentration jeder Sorte ergibt sich aus Gl. (46) und (41) oder (39)

$$\ln x_j = -(\omega/RT)(\mu_{\omega j} - \mu_0) + \frac{3}{2}\ln j - 1$$

$$= -(o_j/kT)\,\sigma_{AB} + \frac{3}{2}\ln j - 1. \tag{47}$$

Aus dieser Gleichung lassen sich unter der vereinfachenden Annahme, daß kugelförmige Teilchen vorliegen und σ_{AB} von j unabhängig ist, die Gleichgewichtskonzentrationen ausrechnen. Unter Berücksichtigung der Beziehungen $o_j = (4\pi)^{1/3}(3V_m/N_L)^{2/3} j^{2/3}$ sowie $n_A^* \simeq j x_j$ für kleine x_j und mit einem Wert für das Molvolumen der Substanz A, $V_m = 200$ erhält man an Stelle von Gl. (47)

$$\log n_A^* = -27{,}6\, j^{2/3}\,\sigma_{AB} + 8{,}93 \log j - 2{,}3. \tag{48}$$

Die Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Werte für $\log n_A$, berechnet nach Gl. (48)

j \ σ_{AB} =	30	3	1	0,1	0,03	0,01
50	−13068	−1297	− 426,8	− 30,6	(− 0,2)	(+ 7,6)
10^2	−26076	−2695	− 856	− 71,6	− 11,2	(+ 6,9)
10^3	$-8{,}3 \cdot 10^4$	−8281	−2735	− 251,4	− 58,2	− 3,0
10^4	$-3{,}8 \cdot 10^5$	$-3{,}8 \cdot 10^4$	$-1{,}3 \cdot 10^4$	−1246	− 350	− 95
10^5	$-2{,}6 \cdot 10^6$	$-2{,}6 \cdot 10^5$	$-8{,}7 \cdot 10^4$	−8687	−2860	−829

Die Zahlenwerte der Tabelle zeigen, daß bei Grenzflächenarbeiten $> 0{,}1$ nur außerordentlich kleine Mengen kolloider Teilchen im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper sind. Diese Mengen entziehen sich jeder Wahrnehmung, können also praktisch als nicht vorhanden betrachtet werden. Da jeder Logarithmus einer Gleichgewichtskonzentration statistisch gesehen eine Wahrscheinlichkeitsaussage ist, haben die errechneten Zahlen nur insofern einen Sinn, als sie die äußerst geringe Wahrscheinlichkeit des Auftretens kolloider Teilchen demonstrieren, die sich im Gleichgewicht befinden.

Wird die Grenzflächenarbeit $< 0{,}1$, treten merkliche Mengen dispergierter Substanz auf. Gl. (48) kann aber nun nicht mehr angewendet werden, weil die Voraussetzungen dafür nicht mehr erfüllt sind. Die eingeklammerten Zahlen der Tabelle 1 sind daher reine Rechengrößen und haben keinen physikalischen Sinn. Für eine quantitative Beschreibung auch dieser Verhältnisse wäre zu beachten, daß sowohl Lösung und Dispersion von A in B als auch von B in A eintritt, da σ_{AB} mit den molekularen Löslichkeiten in einem funktionellen Zusammenhang steht. Außerdem sind die Abhängigkeit der Größe σ_{AB} von j, die elektrischen Ein-

flüsse, das Eigenvolumen der Teilchen und die Einflüsse der Polydispersität nicht mehr zu vernachlässigen. Die Behandlung dieser Verhältnisse soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. Die Gl. (48) ist aber zum mindesten in der Lage, qualitativ zu zeigen, daß unter bestimmten Bedingungen thermodynamisch stabile kolloide Zerteilungen merklicher Konzentration auftreten können.

Bei Einstoffsystemen treten im kritischen Temperaturgebiet und bei Zweistoffsystemen begrenzter Mischbarkeit im Gebiet der Entmischungstemperatur leicht stabile kolloide Systeme auf, deren Eigenschaften bereits von Keesom[28]), Smoluchowski[29]) u. a. untersucht worden sind. Diese Gebiete zeichnen sich bemerkenswerterweise durch das Vorhandensein außerordentlich kleiner Grenzflächenspannungen aus.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich auf ein Zweistoffsystem mit Bodenkörper. Es interessieren aber auch Mischungen zweier Stoffe, die nicht gesättigt sind. Das Modellsystem besteht dann aus einer ungesättigten Lösung von A in B und einer Anzahl von Aggregaten aller möglichen Größe. Die Gleichgewichtsbedingung lautet dann entsprechend Gl. (44) und (44a)

$$\sum_j \bar{\mu}_j \, dn_j = 0 \tag{49}$$

$$\sum_j dn_j = 0. \tag{49a}$$

Nach dem gleichen Verfahren wie oben erhält man folgendes Gleichungssystem, wenn $\lambda = -\mu_1$ gesetzt wird

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_2 - \mu_1 &= 0 \\ \bar{\mu}_3 - \mu_1 &= 0 \\ &\cdots \\ \bar{\mu}_j - \mu_1 &= 0 . \end{aligned} \tag{50}$$

Dies ergibt mit Gl. (39)

$$(1/j)\left[RT \ln x_j + N_L \, o_j \, \sigma_{AB} - RT\left(\frac{3}{2}\ln j - 1\right) + \mu_o - RT \ln x_1 - \mu_{o1}\right] = 0. \tag{51}$$

Ist x_{1s} die Sättigungskonzentration der molekularen Lösung von A in B, so gilt $RT \ln x_{1s} = \mu_o - \mu_{o1}$, so daß für (51) auch geschrieben werden kann

$$\ln x_j = -o_j \, \sigma_{AB}/kT + j \ln (x_1/x_{1s}) + \frac{3}{2}\ln j - 1 . \tag{52}$$

Aus dieser Gleichung ist zu ersehen, daß die Bildung von thermodynamisch stabilen Kolloidteilchen in ungesättigten Systemen noch unwahrscheinlicher ist als in gesättigten, denn $\ln(x_1/x_{1s})$ ist immer negativ. $\ln x_j$ wird auch um so kleiner, um so weiter die molekulare Lösung von der Sättigung entfernt ist, kleine Grenzflächenarbeiten werden hier keine so großen Werte von $\ln x_j$ erlauben, da der Einfluß des zweiten Summanden dies verhindert.

Bei Substanzpaaren, die völlig miteinander mischbar sind, sollte theoretisch eine negative Grenzflächenarbeit auftreten. Obwohl dieser Fall keine reale Bedeutung für Gleichgewichtszustände besitzt, soll er des theoretischen Interesses wegen erörtert werden. Die Grenzflächenarbeit und Verdampfungs- bzw. Auflösungsarbeit stehen nach Stefan[31]) in einem engen Zusammenhang. Falls die beteiligten Substanzen als normal anzusehen sind, muß der absolute Betrag der ersteren immer ein Teil der letzteren sein. D. h., es muß gelten

$$|\mu_{\omega j} - \mu_o| < |\mu_{o1} - \mu_o| . \tag{53}$$

Aus (50) und (53) ergibt sich

$$\ln x_j = j \ln x_1 + \frac{2}{3}\ln j - 1 - (\omega/kT)(\mu_{\omega j} - \mu_o) + (j/kT)(\mu_{o1} - \mu_o) . \tag{54}$$

Der absolute Betrag des letzten Summanden dieser Gleichung überwiegt nun in den erwähnten normalen Fällen den des vorletzten Summanden: der gesamte Ausdruck muß also negativ sein und nimmt mit wachsendem j immer größere negative Beträge an, da ω langsamer als j anwächst. Bei vollständiger Mischbarkeit reicht die Annahme negativer Grenzflächenarbeiten auch nicht aus, um die Existenz thermodynamisch stabiler kolloider Zerteilungen nennenswerter Konzentration wahrscheinlich zu machen.

Die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen eines dispersen Systems für die Fälle einer Mischung zweier Substanzen, die 1. sich bei nicht vollständiger Mischbarkeit im Gleichgewicht mit ihren Bodenkörpern, 2. im nichtgesättigten Zustand und 3. im Zustand vollständiger Mischbarkeit befinden, zeigt folgende Ergebnisse.

Nur bei sehr kleinen positiven Grenzflächenarbeiten, wie sie in kritischen Ge-

[28]) Keesom, Ann. d. Phys. **35**, 597 (1911).
[29]) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **25**, 205 (1908).
[30]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung in A. Eucken, Lehrbuch d. chem. Physik **II**, 1 (Leipzig 1944).
[31]) Stefan, loc. cit.

bieten vorkommen, treten thermodynamisch stabile Dispersionen oder Emulsionen in merklicher Konzentration auf. In allen anderen Fällen sind die Gleichgewichtskonzentrationen so klein, daß sie sich der Beobachtung mit den heute verfügbaren Mitteln entziehen. Mit anderen Worten, die Wahrscheinlichkeit der Existenz der Systeme ist so gering, daß man nicht mit ihnen zu rechnen braucht.

Hieran ändert auch, wie vielfach geglaubt wird, das Vorhandensein elektrischer Ladungen nichts, da diese thermodynamisch erst bei ziemlich hohen Konzentrationen eine Rolle spielen. Daß kolloide Zerteilungen eines Zweistoffsystems in gewissen Fällen tatsächlich existenzfähig sind, hat nichts mit ihrer thermodynamischen Stabilität zu tun, sondern hängt damit zusammen, daß die auftretenden elektrischen Ladungen Hemmungen sind, die das System daran hindern, in den Gleichgewichtszustand überzugehen. Dem elektrischen Potential kommt die Rolle einer Aktivierungsenergie zu, zu deren Überwindung die normale kinetische Energie der Teilchen nicht ausreicht, und die dadurch dem System eine außerordentliche Stabilität verleihen kann. Daß die elektrischen Potentiale bei kolloiden Teilchen tatsächlich derartige Beträge annehmen können, hat die Theorie von Verwey und Overbeek (loc. cit.) eingehend erwiesen. Diese gehemmten Systeme zeigen niemals die Kennzeichen echter thermodynamischer Gleichgewichte, nämlich die Erreichbarkeit des Endzustandes von beiden Seiten.

Es sind aber außer dem oben erwähnten Fall noch andere Beispiele kolloider Systeme bekannt, wo die Eigenschaften des Systems auf wirkliche thermodynamische Gleichgewichte schließen lassen. Es handelt sich hierbei um die sogenannten Mizellkolloide, deren besonderes Verhalten in einer weiteren Arbeit untersucht werden soll.

Zusammenfassung

1. Um eine rationelle thermodynamische Behandlung kolloider Systeme zu ermöglichen, wird versucht, das chemische Potential von Systemen mit solchen Teilchen abzuleiten, deren Einzelbausteine voneinander unabhängig sind.

2. Der Versuch, das chemische Potential thermodynamisch abzuleiten, führt nicht zur vollständigen Lösung, da die Thermodynamik nichts über die Natur der Aktivitätskoeffizienten und eine bisher nicht beachtete Größe, — die Dispersionsentropie —, aussagen kann.

3. Die statistische Ableitung des chemischen Potentials führt zu einem Ausdruck, in welchem sich zeigt, daß die Grenzflächenarbeit pro Teilchen, sowie Teilchengröße und -konzentration die bestimmenden Größen sind. Coulombsche und van der Waalssche Kräfte und der Einfluß des Teilchenvolumens ergeben einen Aktivitätskoeffizienten, dessen Größe und Konzentrationsabhängigkeit abgeschätzt werden konnte. Sein Einfluß macht sich erst bei relativ hohen Konzentrationen bemerkbar.

Die Dispersionsentropie ergibt sich aus den Eigenbewegungen der Teilchen und der Änderung des freien Volumens, das bei der Dispersion auftritt. Der Anteil der letzteren Größe ist klein.

4. An Hand des Ausdrucks für das chemische Potential einer flüssig/flüssigen Zerteilung wird die grundsätzliche Stellung des kolloiden Systems in der Thermodynamik der Mehrstoffsysteme erörtert. Hierbei ergeben sich das homogene und heterogene System als Grenzfälle, zwischen denen die „dispersen Systeme" auftreten. Auf diese Weise ist es gelungen, die Einteilung Wo. Ostwalds thermodynamisch exakt zu formulieren.

5. Eine Berechnung der Gleichgewichtskonzentration flüssig/flüssiger Zerteilungen führt zu dem Ergebnis, daß nur im Gebiet sehr kleiner positiver Grenzflächenarbeiten thermodynamisch stabile kolloide Systeme auftreten können. In allen anderen Fällen befinden sich solche Systeme nicht im Gleichgewicht, ihre Stabilität wird durch Hemmungen bedingt, die die Gleichgewichtseinstellung verhindern.

Aus dem Institut für Theoretische Hüttenkunde und Physik.Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Über das Kristallisieren des Polyurethans

Von E. Jenckel und E. Klein

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Mai 1950)

Einleitung:

Aus hochmolekularen Schmelzen scheiden sich die Kristalle — vorausgesetzt, daß überhaupt Kristallisation zu erreichen ist — in der Form von Sphärolithen aus, wie mehrfach beobachtet wurde[1]). Auch niedermolekulare Stoffe kristallisieren oft in Sphärolithen, namentlich wenn sie aus unterkühlten Schmelzen entstehen, die schon etwas viskos sind. Da die hochmolekularen Schmelzen stets ziemlich viskos sind, liegt die Vermutung nahe, daß lediglich auf die erhöhte Viskosität die Kristallisation in Sphärolithen zurückzuführen sei.

Jedoch haben schon Jenckel und Wilsing[1]) eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die nur beim Kristallisieren und Schmelzen von hochmolekularen Stoffen auftreten, an niedermolekularen Stoffen aber bislang nicht bekannt geworden sind. Sie nahmen an dem Polyurethan aus Butandiol 1,4 und Hexan-di-isozyanat 1,6 Abkühlungs- und Erhitzungskurven (thermische Untersuchung) auf, bestimmten die Viskosität der Schmelze und beobachteten den Kristallisations- oder Schmelzvorgang auch mikroskopisch zwischen gekreuzten Nicols. Durch die Zeitdauer und die Temperatur einer thermischen Vorbehandlung wird dann das Kristallisieren und Schmelzen wesentlich beeinflußt. Die Schmelztemperaturen lagen dabei zwischen 172 und 190°, also in der Umgebung des optischen Schmelzpunktes 184 bis 190°. Die Beobachtungen ließen sich wie folgt verstehen: Das kristalline Polyurethan besteht aus kristallisierten Bereichen verschiedener Schmelztemperatur und amorphen Bereichen, die in höherer Einheit einen Sphärolithen bilden. Durch längeres Tempern läßt sich die Menge der kristallinen Bereiche und auch ihre Schmelztemperatur maximal bis auf 190° heraufsetzen, wie sich aus den Erhitzungskurven ergab.[1a]) Die mikroskopische Untersuchung zeigte dagegen nur den Zusammenbruch des ganzen Sphärolithen, der in einem Temperaturpunkt erfolgt (optischer Schmelzpunkt). In der entstandenen „Schmelze" sind die Kettenmoleküle noch durch einzelne kristalline Bereiche höherer Schmelztemperatur vernetzt. Aus solchen Schmelzen entstehen beim Abkühlen keine Sphärolithe. Erst beim Erhitzen auf über 190°, wenn alle Vernetzungen aufgeschmolzen sind, kristallisiert die Schmelze auch bei sehr langsamer Abkühlung bei etwa 172° in Sphärolithen.

Es entstehen kristalline Bereiche mit dieser besonders niederen Schmelztemperatur, von denen sich ein Teil rasch in solche höherer Schmelztemperatur umwandelt. — Die mehr oder minder starke Vernetzung in den Schmelzen kommt auch deutlich in der Viskosität zum Ausdruck.

In der folgenden Mitteilung haben wir uns auf mikroskopische Untersuchungen beschränkt, dabei aber besonders auch das Verhalten bei Zimmertemperatur zu beobachten gesucht.

A. Beobachtungen

1. Eine Vorstufe bei der Bildung der Sphärolithe

Bisher wurde die Entstehung der Sphärolithe stets im polarisierten Licht verfolgt. Z. B. erhitzt man im Mikroskopofen eine kleine Menge Polyurethan auf einem Deckgläschen auf etwa 195° und preßt mit einem zweiten Gläschen zu einem dünnen Film. Bei langsamem Abkühlen bilden sich dann bei etwa 173° helle Pünktchen, die, ohne scharfe Grenzen zu bilden, rasch zu zahlreichen Sphärolithen anwachsen, so daß schließlich ein ganz ähnliches Bild wie in Abb. 1 entsteht. Arbeitet man dagegen mit gewöhnlichem Licht, so lassen sich, wenn auch mit wesentlich schlechterem Kontrast bei der gleichen Temperatur von etwa 173° Punkte beobachten, die mit kreisförmiger Grenze so lange wachsen, bis sie sich berühren. Hierauf schließen sich die Grenzen wabenförmig zusammen und verschwinden. Dieses Verschwinden ist nicht weiter verwunderlich, weil die „Grenzen" in der Schmelze nur wegen des unterschiedlichen Brechungsindex sichtbar sind und daher nicht mehr gesehen werden können, wenn die ganze Schmelze verbraucht ist.

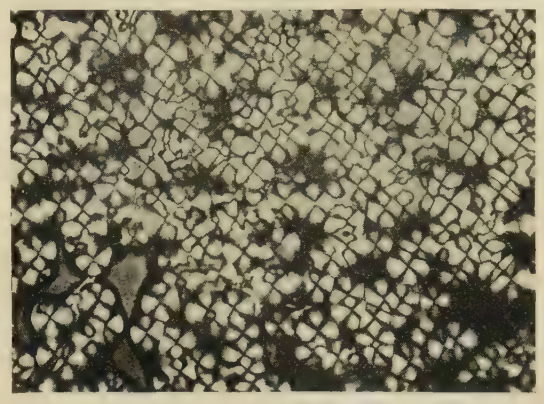


Abb. 1 Sphärolithe zwischen gekreuzten Nicols. Vergr.: 200 fach

Es zeigte sich nun, daß bis zu einer gewissen Größe von etwa 0,01 mm diese „Kugeln" im polarisierten Licht noch keine Aufhellung ergeben, also noch nicht die sphärolithische Struktur besitzen können. Bei weiterem Wachsen bei etwa 173° wandeln sich diese nichtsphärolithischen „Kugeln" rasch in Sphärolithe um. Es gelang, die im Wachstum befindlichen Kugeln, also bei ca. 173° oder etwas darunter, durch Abschrecken in Wasser von Zimmertemperatur einzufrieren (Abb. 1a). Im polarisierten Licht ist noch keine Aufhellung zu beobachten.

Da die „Kugeln" so leicht in Sphärolithe übergehen, gelingt es nur zufällig, im richtigen Zeitpunkt abzuschrecken. Daher wurde die Schmelze von 195° auf verschiedene Temperaturen abgeschreckt und zwar in Wasser von 0—100° und in Glyzerin von 100—185°. In dieser Versuchsreihe

[1]) Bunn und Alcook: Trans. Far. Soc. **41**, 317 (1945). — W. M. D. Bryant: J. Polymer Sci. **2**, 547 (1947). — C. M. Langkammerer und W. F. Catlin: J. Polymer Sci. **3**, 305 (1948). — Gabler: Naturw. (1948). — E. Jenckel und H. Wilsing: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 4 (1949). — Brenschede: Vortrag auf der Bunsentagung 1948. — Brenschede: Kolloid-Z. **114**, 35 (1949).

[1a]) Die Möglichkeit, daß ein Wassergehalt für dieses Heraufsetzen der Schmelztemperatur verantwortlich sei, kann ausgeschlossen werden. Ein Polyurethan, das mehrere Monate an Luft gelegen hatte, verlor nach sechsstündigem Trocknen über P_2O_5 bei 100° weniger als 0,1% an Gewicht und behielt den gleichen Schmelzpunkt.

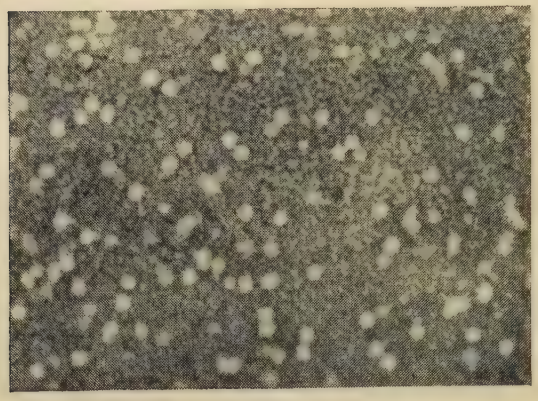


Abb. 1a

wurde das Polyurethan mit einem angewärmten Spatel auf einem Deckglas zu einem dünnen Film ausgestrichen und nicht mit einem zweiten Deckglas bedeckt, um möglichst scharf abschrecken zu können. Bei dem Abschrecken bis auf 90° herab bildeten sich die gleichen Sphärolithe wie ohne Abschrecken. Unter 90° abgeschreckt werden die Sphärolithe immer undeutlicher, bei 55—45° erhielt man die „Kugeln" ohne Aufhellung und Sphärolithenkreuz im polarisierten Licht.[2]) Beim Abschrecken auf 40° und tiefer wird überhaupt keine sichtbare Änderung des Materials beobachtet. — Solche „Kugeln", die schon einmal auf etwa Zimmertemperatur abgekühlt waren, ließen sich nur durch mehrstündiges Tempern bei 170° in leidliche Sphärolithe umwandeln.

2. Der glasige Zustand

Schreckt man die Schmelze mit Methanol-Kohlensäureschnee auf —60 bis —70° ab, so erhält man ein offenbar glasiges Material. Polyurethan wurde hierzu in eine Form aus sehr dünnen Aluminiumfolien eingeschmolzen. Die aus der Kältemischung entnommene und sich allmählich erwärmende Probe bleibt bis —20° glashart — beurteilt nach der Möglichkeit mit einer Nadel Eindrücke zu erzeugen — und wurde dann langsam weicher und bei —10 bis 0° gut verformbar, z. B. biegsam ohne zu reißen oder zu springen. Verhältnismäßig schnell erhärtet dann bei weiterer Erwärmung das Material, ohne aber bei erneutem Abkühlen wieder weich zu werden. Diesen Vorgang kann man wohl nur als unsichtbare Kristallisation des vorher glasigen Stoffes verstehen. Sie macht sich jedoch unter dem Mikroskop weder im gewöhnlichen noch im polarisierten Licht bemerkbar.

[2]) Die Kugeln brauchen keineswegs bei 45 oder 55° entstanden zu sein. Sie könnten sich bei viel höherer Temperatur gebildet haben, wenn nur die Verweilzeit auf dieser Temperatur beim Abschrecken auf 45° hinreichend klein ist.

3. Anfärbungen und der radiale Aufbau der Spärolithe

Um die Sphärolithe auch im gewöhnlichen Licht sichtbar zu machen, haben wir versucht, das Polyurethan geeignet anzufärben. Wenn sich die Mischung von Polyurethan und Farbstoff wie ein eutektisches System verhält, so sollte in der Schmelze völlige Löslichkeit, im Kristallzustand dagegen völlige Entmischung beobachtet werden, d. h. bei kleinen Zusätzen sollte sich der Farbstoff an den Korngrenzen ansammeln und diese so sichtbar machen. Es war mit einer ganzen Reihe von Farbstoffen möglich, das gesamte Material einheitlich zu färben. Das Sichtbarmachen der Sphärolithgrenzen jedoch gelang nur mit den 3 Isomeren des Phenylendiamins.

Der auf einer Glasplatte in einem Ofen befindlichen Schmelze des Polyurethans wurde etwa 0,5% Phenylendiamin zugefügt. Mit einer zweiten Glasplatte wurde nun die gesamte Schmelze zu einem Film gepreßt und das Präparat sogleich aus dem

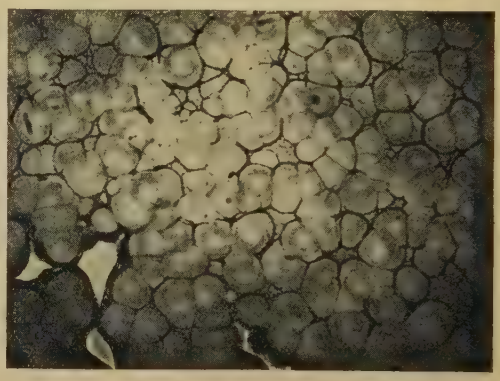


Abb. 2 Sphärolithe im normalen Licht. (Parallelaufnahme zu Abb. 1) Vergr.: 200 fach

Abb. 3 Strahlenförmiger Aufbau des Sphärolithen durch Färbung sichtbar gemacht. (Polarisiertes Licht) Vergr.: 500 fach

Ofen gezogen. Die Färbung entsteht, da das Phenylendiamin selbst farblos ist, durch Oxydationsprodukte, die sich beim Erhitzen bilden.[3])

Abb. 2 und 1 zeigen die Parallelaufnahme eines solchen Präparats in normalem und polarisiertem Licht. Es ist leicht zu erkennen, daß die Sphärolithgrenzen in Abb. 1 mit den Grenzen der knollenförmigen Bereiche in Abb. 2 zusammenfallen, wenn diese auch verschieden stark ausgebildet sind.

Bei langsamer Abkühlung verbleibt ein Teil des Farbstoffs im Sphärolithen. Man erkennt dann im polarisierten Licht deutlich eine strahlenförmige Anordnung[4]) (Abb. 3).

Im normalen Licht erkennt man eine wabenartige Feinstruktur in jedem Sphärolithen (Abb. 4). Sie wird jedoch erst sichtbar, wenn nicht auf die Oberfläche des Präparates, wie in Abb. 3, eingestellt wird, sondern der Tubus des Mikroskops um $3 \cdot 10^{-3}$ cm gesenkt wird, was einigermaßen der halben Sphärolithendicke entspricht. Man legt also optisch einen Schnitt durch den Sphärolithen. Die Waben möchten wir als die Querschnitte der radialen Strahlen ansehen, sie erscheinen am Rande, wie zu erwarten, radial verzerrt.

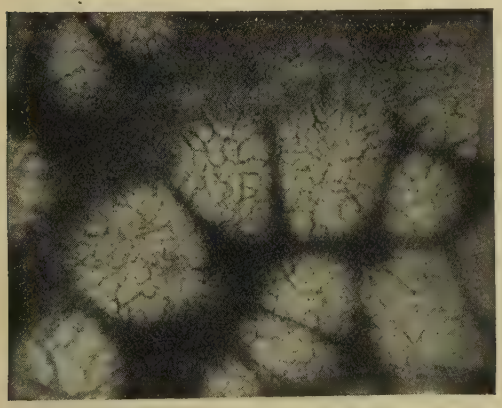


Abb. 4 Querschnitt durch einen angefärbten Sphärolithen im normalen Licht, Waben als Querschnitte der radialen Strahlen (Abb. 3) sichtbar. Vergr.: 500 fach

4. Die tangentiale Anordnung der Kettenmoleküle im Sphärolithen

Grundsätzlich entstehen Sphärolithe nicht nur bei radialer Anordnung der Kettenmoleküle, sondern auch bei tangentialer schaliger

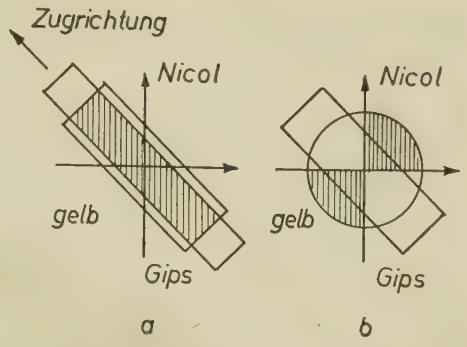


Abb. 5a Schematische Darstellung einer unter 45° zu den Nicolrichtungen verstreckten Folie mit zwischengeschaltetem Gipsplättchen

Abb. 5b Schematische Darstellung eines Sphärolithen zwischen gekreuzten Nicols mit zwischengeschaltetem Gipsplättchen.

Anordnung[5]). Auf folgendem Wege kann man eine Entscheidung treffen.

Schaltet man bei der Beobachtung eines Sphärolithen im polarisierten Licht ein Gipsplättchen in den Strahlengang, so erscheinen je 2 gegenüber liegende Quadranten gelb und blau. Bei der in Abb. 5b angegebenen Stellung von Folie, Nicol und Gipsplättchen verteilen sich die Farben in der angegebenen Weise. Eine gelbe Farbe beobachtet man auch bei unveränderter Lage der Nicols und des Gipsplättchens, wenn eine gereckte (nichtsphärolithische) Folie in der in Abb. 5a angegebenen Lage beobachtet wird. Man darf wohl annehmen, daß in der gereckten Folie die Kettenmoleküle mehr oder weniger parallel zur Zugrichtung liegen. Dann aber müssen im Sphärolithen die Kettenmoleküle tangential, schalig angeordnet sein.

5. Das besonders häufige Vorkommen der Länge von etwa 10 μ

Offenbar kommt der Länge von etwa 10 μ eine besondere Bedeutung zu.

a) Die Sphärolithe enthalten einen Kern von etwa 10 μ Durchmesser. Läßt man Polyurethan nicht zwischen zwei Glasplatten sondern nur auf einer Glasplatte, also mit freier Oberfläche, abkühlen, so erkennt man schon im gewöhnlichen Licht (Abb. 6) in der Mitte jedes Sphärolithen einen hellen Punkt (daneben die Korngrenzen und die Oberflächenlunker). Dieser Punkt stellt jedoch nicht eine Erhebung auf der Oberfläche des Präparates dar, wie man auf den ersten Blick vermuten könnte, sondern ist ein Abbild des Kerns im Inneren des Sphärolithen. Senkt man nämlich den Tubus des

[3]) Es gelang jedoch nicht mit vorher etwa mittels MnO_2 oxydiertem Phenylendiamin zu färben, da dieses Produkt sich in der Schmelze nicht löst.

[4]) Brenschede (l.c.) hat diesen strahligen Aufbau an anderen Hochpolymeren auch ohne Anfärbung beobachten können.

[5]) Herrn Brenschede danken wir für diesen Hinweis.

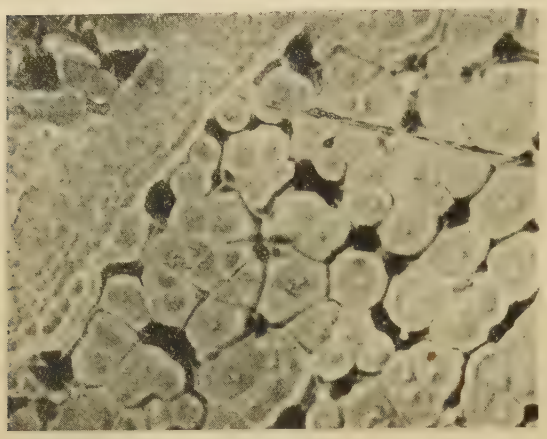


Abb. 6 Sphärolithe, mit freier Oberfläche kristallisiert, im normalen Licht. Heller Kern, Korngrenzen und Oberflächenlunker. Vergr.: 300 fach

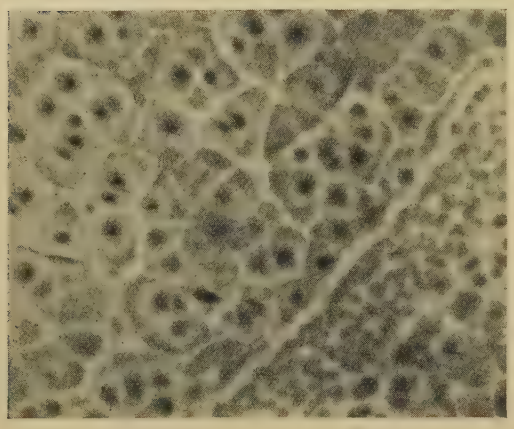


Abb. 7 Parallelaufnahme zu Abb. 6, Tubus des Mikroskops ein wenig gesenkt. Vergr.: 300 fach

Mikroskops ein wenig, so verschwinden alle oberflächlichen Unebenheiten und Lunker (schwarze Flecken in Abb. 6), während der Kern als schwarzer Punkt sichtbar bleibt (Abb. 7). Der Kern hat einen Durchmesser von etwa 10 μ. Im polarisierten Licht fällt der Kern mit dem Schnittpunkt des Sphärolithenkreuzes zusammen[5a]).

Auch bei Präparaten, die zwischen zwei Glasplatten eingeschmolzen waren, gelingt es manchmal, die Kerne sichtbar zu machen, wenn das Polyurethan mit Phenylendiamin angefärbt war.

Ließ man schließlich eine sphärolithisch erstarrte Folie etwa 6 Wochen in einer methylalkoholischen Lösung von Phenylendiamin liegen, so wurde sie braun gefärbt. Unter dem Mikroskop ist zu erkennen, daß der Farbstoff sich besonders im Mittelpunkt des Sphärolithen, im Kern, festgesetzt hatte. Das — zur photographischen Wiedergabe nicht geeignete — Bild läßt einen Kern von etwa 10 μ Durchmesser erkennen.

b) Die Dicke der radialen Strahlen, d. i. der Durchmesser des Wabenmusters in Abb. 4 beträgt etwa 5 μ.

c) Die sog. „Kugeln" ohne Sphärolithstruktur, die oben unter A 1 beschrieben wurden, werden meist nicht größer als 10 μ; wenn sie über diese Größe hinauswachsen, beobachtet man Sphärolithbildung.

d) In Schichtdicken unter etwa 20 μ lassen sich keine Sphärolithe erzeugen. Mit allen möglichen Mitteln wurde versucht die Anzahl der Sphärolithe herabzusetzen, um den einzelnen Sphärolithen größer züchten zu können. Das gelang zunächst nicht, höchstens wurde die Zahl der Sphärolithe noch vermehrt. Wenn man jedoch die Schichtdicke des Präparates zwischen zwei Glasplatten auf etwa 50 μ herabsetzte, wurde die Zahl der Sphärolithe deutlich kleiner, und wenn die Dicke auf 15 bis 20 μ herabging, gelang es auf keine Weise mehr Sphärolithe oder auch nur „Kugeln" zu erzeugen.

B. Über die Struktur der verschiedenen kristallinen Formen des Polyurethans.

Das Polyurethan kommt, wie eben beschrieben, als nichtspärolithische „Kugel" (A 1), als Sphärolith (A 1) und in der Form unsichtbarer Kristalle (A 2), außerdem als Schmelze bzw. als hartes oder eben erweichtes Glas vor. Über die innere Struktur der zuerst genannten kristallinen Formen machen wir uns folgendes Bild.

a) Kerne und Sphärolithe. Aus einem in der Schmelze entstandenen Keim entsteht ein verhältnismäßig großer kristalliner Bereich, vielleicht von der Form einer dünnen Kristallnadel, von einer Länge der Größenordnung 5 μ. Diese Länge wird durch etwa 50 ausgestreckte Kettenmoleküle des Polyurethans dargestellt, wenn man ein Molekulargewicht von 15 000 annimmt, was etwa dem richtigen Wert entsprechen dürfte. (54 Grundmoleküle in der Kette, Länge eines Grundmoleküls etwa $20 \cdot 10^{-8}$ cm). Die Entstehung einer solchen Kristallnadel müßte dann die Bildung einer weiteren Nadel auslösen, die zur ersten beliebig orientiert ist. So entsteht eine Anhäufung von Kristallnadeln ohne Vorzugsrichtung in viel Schmelze,

[5a]) Bunn u. Acook wiesen elektronenmikroskopisch einen ungeordneten Kern im Inneren des Sphärolithen nach. (Trans. Faraday Society 41, 317 (1945).

Abb. 8 Schematische Darstellung eines Sphärolithen. Im inneren Kern (Kugel) mit ungeordneten Kristallnadeln, daran tangentiale Anlagerung weiterer Kristallnadeln.

die die „Kugel" darstellt, wie schematisch in Abb. 8 gezeigt ist. Erst wenn die „Kugel" den Durchmesser von etwa 10 μ erreicht hat, ist es aus geometrischen Gründen weiteren Kristallnadeln möglich, sich tangential anzulagern[6]). Dadurch wird es möglich, daß sich sowohl radiale Strahlen der Dicke 5 μ bilden als auch die Kettenmoleküle sich tangential anlagern. Die zuerst entstandene „Kugel" ist also identisch mit dem Kern des späteren Sphärolithen.

Solche Kristallnadeln werden der mikroskopischen und röntgenographischen Ermittlung dann schwer zugänglich sein, wenn die Flächen des Kristalls schlecht ausgebildet sind, wie man erwarten darf, und wenn seine kristalline Ordnung i. a. von vielen Fehlstellen durchsetzt ist, wie wir schon früher haben annehmen müssen.

Es mag überraschend sein, daß das Vorhandensein einer Kristallnadel die Bildung einer weiteren Nadel mit beliebiger Orientierung auslösen soll. Vielleicht geschieht das durch die Vermittlung eines aus dem Ende der Kristallnadel teilweise in die Schmelze herausragenden Kettenmoleküls. Dieses könnte die Kristallisationswärme aufnehmen und als Aktivierungswärme zur Bildung eines neuen Kristallverbandes verwenden. Da der in der Schmelze befindliche Teil des Kettenmoleküls frei beweglich ist, kann auch der neue Kristall jede Richtung annehmen. Man könnte von einer Kettenreaktion sprechen, bei der jeweils die Aktivierung von einer Kristallnadel zur nächsten übertragen wird. In dieser Auffassung wird auch verständlich, daß zwischen zwei hinreichend nahen Glasplatten keine „Kugeln" mehr beobachtet werden: Die Aktivierungswärme wird auf die Glasplatte übertragen, die „Kettenreaktion"[7]) an der Wand abgebrochen.

Durch Tempern in der Nähe der Schmelztemperatur nehmen diese Kristallnadeln, wie früher[8]) gezeigt wurde, an Menge zu, wobei die Schmelzwärme pro Gramm ansteigt. Sie verbessern sich außerdem in ihrer innerenOrdnung, und dabei steigt die Schmelztemperatur. Stets müssen aber, weil nämlich die Kristallnadeln viel länger als die Kettenmoleküle sind, im wesentlichen ganze Kettenmoleküle verschoben werden, und das ist nur kurz unterhalb des Schmelzpunktes möglich.

Die früher[8]) bestimmte Schmelzwärme betrug maximal etwa 70 cal/gr und minimal bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 4°/min noch 10 cal/gr. Wenn im ersten Fall praktisch die ganze Schmelze kristallisiert ist, so beträgt im letzteren Fall der kristalline Anteil 14%. In den hier beschriebenen Versuchen wurde die Schmelze viel rascher abgekühlt, dementsprechend wird der kristalline Anteil noch wesentlich unter 14% liegen[9]).

Daß dennoch ein Sphärolith mit seinen besonderen optischen Eigenschaften und einer gewissen mechanischen Festigkeit entsteht, ist nicht verwunderlich, wenn man die hohe Empfindlichkeit der optischen Methoden bedenkt und weiter beachtet, daß auch dünne Gelatinelösungen noch zum Gel erstarren.

b) Die unsichtbare Kristallisation. Beim Erhitzen des glasigen Polyurethans oder beim Abschrecken der Schmelze in Wasser von 40° und darunter entstehen zahlreiche Kristallisationskeime. Von diesen kann jedoch nur ein kleiner Teil, nämlich diejenigen, die in ihrer Umgebung möglichst viele günstig gelegene Kettenmoleküle vorfinden, zu einem Kriställchen heranwachsen. Ein solches Kriställchen wird viel kleiner als die Kettenlänge bleiben, ein Kettenmolekül wird also durch mehrere Kriställchen durchlaufen. Mit zunehmender Größe des Kriställchens wird es nämlich immer schwieriger werden, weitere Grundmoleküle in das Gitter einzuordnen. Das ist also die bekannte Vorstellung von Hermann und Gerngroß. Bei Erhöhung der Temperatur beginnen weitere Keime zu kristallisieren, und vorhandene Kriställchen wachsen noch etwas; die Dichte nimmt zu, wie Brenschede[1]) fand.

Das unsichtbar kristalline Material enthält also feine Kriställchen (umgeben von glasigem bzw. geschmolzenem Material), die viel kleiner, die Kugeln und Sphärolithe dagegen Kristallnadeln, die viel größer sind als die Länge eines Kettenmoleküls. Die

[6]) Brenschede l.c. beobachtete an anderen Hochmolekularen bei einer Schichtdicke von 20 μ noch zahlreiche Sphärolithe. Man müßte bei diesen Stoffen kürzere Nadeln und dementsprechend kleineren Kerndurchmesser annehmen.

[7]) „Kettenreaktion" im Sinne der Reaktionskinetik.

[8]) E. Jenckel und H. Wilsing (l.c.).

[9]) Die früher beobachtete Abnahme der Schmelzwärme pro Gramm mit der Abkühlungsgeschwindigkeit darf also nicht gradlinig extrapoliert werden.

einmal entstandenen feinen Kriställchen erschweren es — ganz entsprechend den Erfahrungen der Metallkunde — außerordentlich, auch bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes, daß sich wieder grobe Kristallnadeln, also „Kugeln" oder gar Sphärolithe bilden.

Im Einklang mit dieser Vorstellung ergeben die Röntgenaufnahmen der unsichtbaren Kristallisation Linien, die viel verwaschener sind als die der Sphärolithe, besonders wenn sie noch bei hohen Temperaturen getempert werden.

C. Verstreckte Sphärolithe.

Die hierzu benötigten Folien wurden hergestellt, indem man Polyurethan zwischen zwei Aluminiumfolien legte und die Schmelze mit zwei Stahl- oder Messingplatten zusammengepreßte. Nach dem Erkalten wird das Aluminium mit verdünnter Salzsäure, die das Polyurethan nicht angreift, weggelöst. Die Folien wurden in einem CO_2-Strom bei verschiedenen, konstanten Temperaturen verstreckt.

Dickere Folien, die sehr viele Sphärolithe enthalten, lassen sich bei Zimmertemperatur nur um wenige Prozente, bei höheren Temperaturen etwas stärker verstrecken, ohne zu zerreißen. Folien von 40—60 μ Dicke zeigen nur vereinzelte Sphärolithe und lassen sich sehr viel stärker verstrecken, in der Hitze schnell, bei Zimmertemperatur langsam und in Stufen; hierbei entsteht aus dem kugeligen Sphärolith ein Ellipsoid. (Abb. 9). Wenn die Zugrichtung mit einer der Nicolrichtungen übereinstimmt, erkennt man deutlich das Sphärolithenkreuz. (Abb. 10a). Wenn die Zugrichtung nicht einem der Nicols parallel steht, erhält man

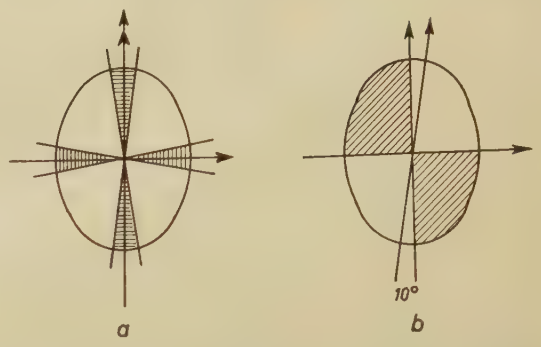


Abb. 10 Schematische Darstellung verstreckter Sphärolithe zwischen gekreuzten Nicols. a) Zugrichtung parallel einer Nicolrichtung. b) Zugrichtung unter 10° geneigt zu einer Nicolrichtung

bei Beleuchtung mit weißem Licht ein sehr farbiges, ganz unübersichtliches Bild. Beobachtet man mit Natriumlicht, so erscheint bei einem Azimut φ von 10° der erste und dritte Quadrant sehr hell, der zweite und vierte völlig dunkel. (Abb. 10b). Bei größeren Azimutwinkeln hellen die dunklen Partien auch in den Nicolrichtungen auf, die hellen verdunkeln sich und bei $\varphi = 45°$ ist der ganze Sphärolith in einer gleichmäßigen mittleren Helligkeit erkennbar ohne jede Andeutung eines Sphärolithenkreuzes. Bei $\varphi = (90—10°)$ sind der erste und dritte Quadrant wieder hell, der zweite und vierte wieder dunkel. (Abb. 10b). Bei $\varphi = 90°$ sieht man wieder das Sphärolithenkreuz. (Abb. 10a). Wahrscheinlich überlagert sich hier der Orientierungsdoppelbrechung der Sphärolithen eine Spannungsdoppelbrechung in einer Weise, die hier nicht erörtert sei.

Bei kleinen Dehnungen verstrecken sich die Sphärolithe in gleichem Maße wie das umgebende nichtsphärolithische Material, wie Messungen an Folien mit eingeritzten

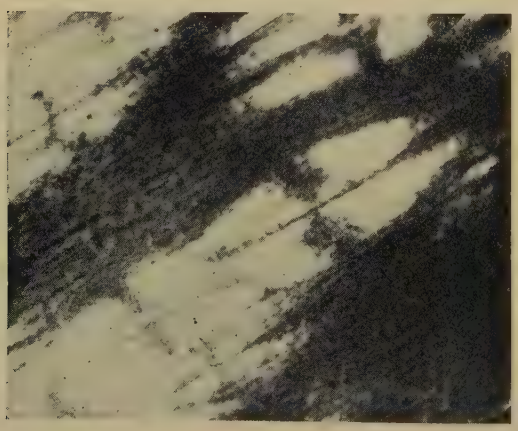


Abb. 9 Verstreckte Sphärolithe. Vergr.: 750 fach

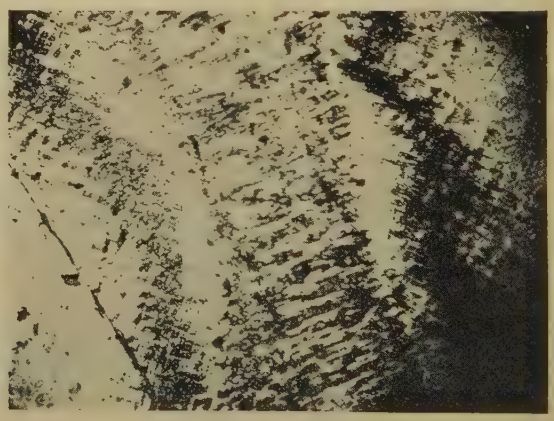


Abb. 11 Einschnürstelle (parallele Streifung) anschließend Linienmuster unter 45° Zugrichtung unter 45° zu einer Nicolrichtung Vergr.: 200 fach

Marken ergaben. Das gilt wahrscheinlich bei allen Temperaturen, jedenfalls aber zwischen 50—170°. Bei Zimmertemperatur bleibt das Material gegenüber kleinen Dehnungen fast elastisch, d. h. nach Fortnahme der dehnenden Kraft verschwinden die eben beschriebenen Sonderheiten im polarisierten Licht. Es bleibt also das Sphärolithenkreuz beim Drehen des Präparates unverändert stehen.

Bei starken Dehnungen beobachtet man die bekannte Einschnürung. Zwischen gekreuzten Nicols mit der Zugrichtung unter 45° entstehen dann Bilder wie unter Abb. 11. Im Einschnürgebiet tritt eine Streifung parallel zur Zugrichtung auf, die aus hintereinander angeordneten Sphärolithen besteht. Das ist wohl nur möglich, wenn das nichtsphärolithische Material stärker fließt als die Sphärolithe. An das Einschnürgebiet schließt sich eine Zone an, in der meist keine Einzelheiten erkennbar sind. Weiterhin folgt eine Zone geringerer Verstreckung, in der ein Linienmuster unter etwa 45° zur Zugrichtung also fast parallel den Nicols auftritt. Oft liegen diese Linien nach der Seite des Einschnürgebietes hin steiler zur Zugrichtung bis herab zu 33°. Durch Tempern bis in die Nähe des Schmelzpunktes lassen sich diese Linien nicht wieder beseitigen.

Nichtsphärolitische Folien, erhalten durch Abschrecken in Wasser von 0° oder durch Abkühlen von Schmelzen unter 190°, schnüren sich ebenfalls beim Dehnen ein und ergeben Doppelbrechung, zeigen aber nicht die beschriebenen Liniensysteme.

Zusammenfassung

Die Kristallisation des Polyurethans aus der Schmelze erfolgt über eine Vorstufe in Form kleiner Kugeln, die zwischen gekreuzten Nicols nicht aufhellen. Diese „Kugeln" gehen rasch in Sphärolithe über, wenn sie etwa über 10 μ angewachsen sind; sie lassen sich durch geeignetes Abschrecken fixieren.

Durch Anfärbung läßt sich der strahlige Aufbau der Sphärolithe sichtbar machen, durch Vergleich des Charakters der Doppelbrechung in einem stark gestreckten Material die tangentiale Lagerung der Fadenmoleküle nachweisen.

Die Sphärolithe enthalten, wie es scheint, einen Kern von etwa 10 μ; im Zusammenhang damit lassen sich in Folien unter 20 μ weder „Kugeln" noch Sphärolithe erzeugen.

Beim schwachen Verstrecken gehen die Sphärolithe in Ellipsoide mit besonderen optischen Effekten über. Bei starkem Verstrecken beobachtet man an sphärolithischem Material im Einschnürgebiet zwischen Nicols Linien parallel zur Zugrichtung, an das Einschnürgebiet anschließend ein Linienmuster unter 45°.

Freie und erzwungene Schwebungen

2. Teil*)

Von E. Manegold (Höxter/W.)

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Februar 1950)

II. Erzwungene Schwebungen

Die erzwungenen Schwebungen sind Gleichgewichts-Verteilungen, die nur bei ungleichschweren Verteilungen auftreten können.

Als Gleichgewichte zwischen der Schwerkraft und einer ihr entgegen wirkenden anderen Kraft kommen in Frage:

A. Schwerkraft $\rightleftarrows$ Rührkraft
B. Schwerkraft $\rightleftarrows$ Wärmebewegung
C. Schwerkraft $\rightleftarrows$ elektrische bzw. magnet. Abstoßungskraft

A. Schwerkraft $\rightleftarrows$ Rührkraft

Das Aussehen der Gleichgewichtsverteilung in durchrührten Suspensionen mikro- bzw. makroskopischer Teilchen ist je nach der Durchrührung sehr verschiedenartig und aus dem täglichen Leben vielfach bekannt.

Das großartigste Beispiel in der Natur sind die in der Luft schwebenden Wolken, deren Wasserteilchen ein spez. Gewicht besitzen, das etwa 770—3000 mal größer ist als das der umgebenden Luft.

Unter Verwendung geeigneter Emulsionen und Suspensionen lassen sich die kolloidkundlichen Erscheinungen der Luft-Wolken auch an Flüssigkeits-Wolken verwirklichen.

In allen diesen Fällen wird die Schwebung dieser Teilchen durch eine der Schwerkraft entgegen wirkende Strömung des Verteilungsmittels erzwungen.

B. Schwerkraft $\rightleftarrows$ Wärmebewegung

Die durch die Wärmebewegung bzw. Brownsche Bewegung erzwungene Schwebung kleinmolekularer bzw. kolloider Teilchen wird durch die barometrische Höhenformel beherrscht.

Sie ergibt sich aus der Überlegung, daß die Bahnen der in Wärmebewegung befind-

*) Fortsetzung und Schluß aus Kolloid-Z. **118**, H. 1, 11 (1950).

lichen Moleküle unter dem Einfluß der Schwerkraft stets nach dem Schwerezentrum hin gekrümmt sein müssen.

Infolgedessen müssen durch einen beliebigen Querschnitt mehr Moleküle von oben nach unten fliegen als umgekehrt. Unterhalb dieses Querschnitts wächst dadurch die Teilchenkonzentration an und damit auch die Zahl der Teilchenzusammenstöße pro Sekunde.

Demgemäß wird auch die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen von unten nach oben gestoßen wird, größer als für die entgegengesetzte Richtung. Zwischen dem durch die Schwerkraft nach unten gerichteten Teilchentransport und dem durch die erhöhte Stoßzahl nach oben gerichteten stellt sich die erzwungene Schwebung als Gleichgewichtszustand ein. In diesem Zustand wird dem Gewicht der Teilchen in einer Säule über dem herausgegriffenen Querschnitt durch den Druck- bzw. Stoß-Überschuß auf die Bodenfläche der Säule das Gleichgewicht gehalten.

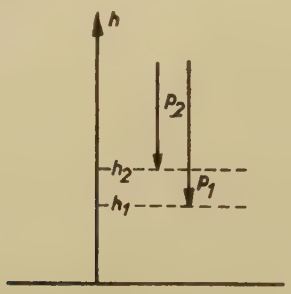


Abb. 15

Es gilt demnach das Elementargesetz:

$$-(p_2 - p_1) = (h_2 \varrho_2 - h_1 \varrho_1)\, 981 \,. \quad \text{dyn/cm}^2$$

oder $$-dp = 981\, \varrho\, dh \qquad (10)$$

Unter Berücksichtigung von

$$\varrho = p\, M/\Re\, T' \quad (\Re = 8{,}315\, 10^7 \text{ erg/Grad u Mol}) \qquad (11)$$

liefert die Integration

$$h = \frac{\Re\, T}{M\, 981\, 0{,}4343} \log p_0/p \text{ cm} \qquad (12)$$

Da die Drucke den Teilchenkonzentrationen proportional sind, kann man auch schreiben:

$$h = \frac{\Re\, T}{M\, 981\, 0{,}4343} \log n_0/n \text{ cm}$$

Für $n = n_0/2$ ist die charakteristische Höhe $h_{1/2}$ gegeben durch

$$h_{1/2} = 5{,}87\, 10^4\, T/M \qquad (13)$$

worin das Molekulargewicht eines kugeligen Teilchens auch durch den Ausdruck:

$$M = \frac{4}{3} R^3 \pi (\varrho - \varrho_M)$$

ersetzt werden kann.

ϱ_M = spez. Gewicht des Mediums, in welchem die kugeligen Teilchen verteilt sind, wenn es sich um Lösungen handelt.

Je kleiner das Molekulargewicht bzw. die Teilchengröße und je höher die Temperatur, desto größer wird die Höhe der Teilchensäule ($h_{1/2}$), bei der die Teilchenzahl (n) auf die Hälfte ihres Anfangswertes ($n = n_0/2$) absinkt.

In konzentrierten Gummigutt-Emulsionen ist nach Perrin bzw. Constantin die barometrische Verteilung nicht streng erfüllt, weil sich zwischen den gleichsinnig geladenen Teilchen Abstoßungskräfte bemerkbar machen. Die Abstoßungssphäre dieser Kräfte beträgt etwa das 1,7-fache des Teilchenradius*).

In Tafel 5 sind für verschiedene Teilchensorten die charakteristischen Höhenwerte ($h_{1/2}$) für die auf der Oberfläche der Erde, der Sonne und des Mondes herrschenden Verhältnisse angegeben.

Tafel 5

g = Schwerkraftbeschleunigung in cm/sek²

T = Oberflächentemperatur (absolut)

u_{min} = Minimalgeschwindigkeit der Teilchen, wenn sie das Schwerefeld völlig verlassen wollen (km/sek.).

Bei $u_0 = \sqrt{g \cdot R}$ kehrt das Teilchen nicht wieder auf die Erde vom Radius R zurück, sondern umkreist sie in einer Kreisbahn ($u_0 = 7{,}9$ km/sek.). Eine weitere Geschwindigkeitserhöhung führt zu elliptischen Bahnen, deren zweiter Brennpunkt bei $u_{min} = 11{,}18$ km/sek in unendlicher Entfernung liegt, d. h. die geschlossene Ellipse verwandelt sich in eine Parabel bzw. hyperbolische Bahn, und das Teilchen verschwindet im Weltenraum.

	Erde	Sonne	Mond
g =	981	27,3 981	0,17 981
T =	293°	6270°	470°
			173°
u_{min} =	11,2 km/sek	600 km/sek	2,5 km/sek
		$H_{1/2}$	
Sauerstoff			
M = 32	5,3 km	4,2 km	51 bzw. 19 km
Rohrzucker			
= 342	0,5 km	0,4 km	5 bzw. 2 km
Gold-Teilchen			
R = 5 10^{-7} cm	6,1 to 2,8 cm	2,2 cm	27 bzw. 10 cm

*) Perrin, C. r. **158**, 1168 (1914); Constantin, C. r. **158**, 1171 (1914); Ann. physiq. (9) **3**, 101 (1915).

Die große Wirksamkeit der auf Vermischung abzielenden Wärmebewegung ergibt sich auch ohne weiteres aus dem Zahlenwert des Produktes $\mathfrak{R}T = 600$ cal (für $T = 300^0$ abs). Dieser Wärmemenge entspricht eine mechanische Arbeit von 256 mkg.

Bei den kleinmolekularen und kolloiden Lösungen handelt es sich um Systeme, bei denen die Wärmebewegung bzw. die Brownsche Bewegung der Schwerkraft entgegenwirkt. Meistens liegen sie nicht als verteilungsbeständige Systeme vor, sondern als Ungleichgewichte, die mit endlicher Geschwindigkeit dem Verteilungsgewicht zustreben. Je kleiner unter sonst gleichen Bedingungen die Schwerkraft und die Teilchengröße ist, desto gleichmäßiger und beständiger werden die Teilchenverteilungen in einem gasigen oder flüssigen Verteilungsmittel. Darauf beruht einer der technischen „Vorteile" oder „Nachteile" der kleinen Teilchengröße, der auf der Erdoberfläche beim Eintritt in das kolloide Gebiet erstmals augenfällig in Erscheinung tritt, nämlich das spontane „In Lösung halten" ungleichschwerer Teilchen, z. B. von Gold in Wasser, deren Größe kleiner als 10^{-5} cm ist.

C. Schwerkraft $\rightleftarrows$ elektr. Abstoßung

Eine durch elektrostatische Abstoßungskräfte erzwungene Schwebung liegt vielleicht in den thixotropen Gelen und Pasten vor. Man versteht unter „Thixotropie" die Fähigkeit eines Gemisches durch ganz geringe mechanische Beanspruchung „flüssig" und nach Fortnahme der einwirkenden äußeren Kraft mit endlicher Geschwindigkeit wieder „fest" zu werden. Dieser Übergang vollzieht sich ohne merkbare Wärmetönung und ist völlig reversibel.

Die Erstarrungsgeschwindigkeit ist gut meßbar. Sie hängt nicht nur von der chemischen Natur, Temperatur und Konzentration der Komponenten, sondern auch von den stereometrischen Abmessungen des Thixotropiebildners und des verwendeten Gefäßes ab.

Tafel 6 gibt einen Überblick über einige Meßergebnisse.

Das thixotrope Erstarrungsvermögen wird nach Winkler[9]) durch das „Thixotrope Volumverhältnis φ_{60}" gekennzeichnet, d. h. durch die Volummenge einer Flüssigkeit, die man 1 ccm des Thixotropiebildners zusetzen muß, damit die in einem Reagenzglas von 8 mm lichter Weite befindliche Mischung nach beendeter Durchrührung (Wartezeit: 60 Sek.) nicht mehr unter der Wirkung der Schwerkraft fließt.

$$\varphi_{60} = \frac{\text{Volumen der Flüssigkeit}}{\text{Volumen des Thixotropiebildners}} \qquad (14)$$

Diese Größe steht mit der Raumerfüllung des Thixotropiebildners in folgendem Zusammenhang:

$$S_{60} = \frac{1}{\varphi_{60} + 1} \qquad (15)$$

Kennt man die spezifische Oberfläche des Thixotropiebildners O_s, dann beträgt der mittlere Abstand der Teilchen:

$$a = 2\,\varphi_{60}/O_s \text{ cm} \qquad (16)$$

Tafel 6

Flüssigkeit	a μ	Kaolinit φ_{60}	Kaolinit S_{60}	Tixoton (Na-Montmorillonit) φ_{60}	Tixoton (Na-Montmorillonit) S_{60}	Na-Bentonit (Hofmann) $\varrho = 2{,}5$ g/cm³ φ_{60}	Na-Bentonit (Hofmann) $\varrho = 2{,}5$ g/cm³ S_{60}
Hexan	2,78	21,4	0,0446	2,7	0,2702		
Heptan	2,48	19,0	0,0500	–	–		
p-Xylol	2,14	16,4	0,0575	–	–		
Benzol	1,98	15,2	0,0616	2,0	0,3362		
CCl_4	1,72	13,2	0,0704	2,3	0,3030		
Nitrobenzol	1,54	11,8	0,0812	2,0	0,3362		
Wasser	1,35	10,4	0,0877	40,0	0,024	25-50	0,0385-0,0196
Aceton	1,34	10,25	0,0889	–	–		
Methanol	1,20	9,2	0,0980	3,0	0,2500		
n-Propanol	0,94	7,2	0,1220	–	–		
Äthanol	0,88	6,7	0,1299	2,6	0,2778		
i-Pentanol	0,64	4,9	0,1698	2,2	0,3150		
n-Butanol	0,42	3,3	0,2272	2,2	0,3150		
sek. Oktanol	–	–	–	1,8	0,3572		

Kaolinit/Wasser

Körnung		$2r\,\mu$	$d\mu$	φ_{60}	Spez. Oberfläche O_s 1/cm	a μ
a		9,4 – 46	0,097 – 0,23	16,40	2,64 10^5	1,24
b		9,4 – 82	0,097 – 0,41	13,68	2,08	1,31
c		9,4 – 82	0,097 – 0,41	10,4	1,54	1,35
		wachsende Größe				
d		9,4 – 820	0,097 – 4,1	9,00	1,31	1,37
e		9,4 – 820	0,097 – 4,1	6,28	1,09	1,15
f	↓	9,4 – 820	0,097 – 4,1	2,64	0,87	0,60

Der ursächliche Zusammenhang zwischen diesen verschiedenen Größen ist noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt. Zur Zeit werden 2 Theorien vertreten, die man kurz als die „Schwebungstheorie" bzw. als die „Gerüsttheorie" bezeichnen kann.

Die „Schwebungstheorie" setzt eine Schwebung der Teilchen voraus, die einerseits durch die Schwerkraft und Anziehungskräfte und anderseits durch elektrische Abstoßungskräfte erzwungen wird.

[9]) H. G. F. Winkler, Kolloid-Beih. **48**, 341 (1938); Kolloid-Z. **105**, 29 (1943) „Über die Thixotropie des Montmorillonits"; W. v. Engelhardt, „Zur Theorie der Thixotropie", Kolloid-Z. **102**, 217 (1943); H. Freundlich, „Thixotropy" (Paris 1935) mit ausführlicher Schrifttumsangabe; W. Bartusch „Beiträge zur Kenntnis der thixotropie Systeme", Diss. (Dresden 1945).

Die Teilchen lagern sich in dieser Schwebung ähnlich den Ionen in einem Ionengitter.

Die Gerüsttheorie nimmt ein sehr locker aufgebautes Gerüst sich berührender Teilchen an. U. Hofmann hat dafür die Bezeichnung „Kartenhaus-Struktur" eingeführt.

Die Schwebungstheorie nimmt eine gewisse Ordnung und Orientierung der Teilchen in der erstarrten Mischung an, die durch geringe mechanische Erschütterungen zerstört wird. In diesem verflüssigten Zustand besitzt die Wärmebewegung für eine gewisse Zeit die Oberhand über die ordnenden Kräfte. Allmählich gelangen aber immer mehr Teilchen in energetisch günstige Lagen (Potentialmulden), und die Mischung verfestigt sich.

Szegvari und Schalek[10]) haben an Eisenoxyd-Solen und Hauser[11]) an Bentonit-Suspensionen ultramikroskopisch beobachtet, daß während der Erstarrung zunächst die translatorische und später die rotatorische Brownsche Bewegung aufhört. Die Teilchen verlieren ihre Beweglichkeit, obschon sie weit voneinander entfernt zu liegen scheinen.

Um die elektrische Abstoßungskraft abzuschätzen, die zwischen 2 Kaolinit-Blättchen von 50 μ Dicke herrscht, kann man mit v. Engelhardt die von Stock an Quarzteilchen gemessenen Werte des elektrokinetischen Potentials ($\zeta = 0{,}05$ Volt) und der Dicke der elektrischen Doppelschicht ($\delta =$ 4,5 mμ) verwenden.

Aus der Formel:

$$p = D\left(\frac{\zeta}{\delta}\right)^2 4{,}50\,10^{-13}\ \text{dyn/cm}^2 \qquad (17)$$

D = Dielektrizitätskonstante ($H_2O = 81$)

ergibt sich ein Abstoßungsdruck von 4,4 10^5 dyn/qcm.

Bei einem spezifischen Gewicht des Kaolinits von $\varrho = 2{,}6$ g/ccm beträgt der Gravitationsdruck des 50 μ dicken Blättchens nur 8 dyn/qcm $= 1 \cdot 50\ 10^{-4}$ (2,6—1) 981. Man muß daraus folgern, daß die gegenseitige Annäherung der Teilchen auf Anziehungskräften beruht, die viel wirksamer sein müssen als die Schwerkraft.

Diese Anziehungskräfte sind nach v. Engelhardt die London-van der Waalsschen Dispersionskräfte, die auch zwischen elektroneutralen Teilchen wirksam sind und deren Kraft bei konstanter Oberflächengröße dem Teilchenvolumen proportional ist, während für die Abstoßungskräfte freie elektrische Ladungen verantwortlich gemacht werden, deren polarisierende Kraftwirkung mit der Oberflächendichte der Ladungen wächst und schneller mit wachsender Entfernung abnimmt als die der Anziehungskräfte.

Die erzwungene Schwebung in thixotropen Mischungen ist demnach gekennzeichnet durch das Gleichgewicht zwischen den elektrostatischen Abstoßungskräften der Oberflächenladungen und den volumabhängigen London-van der Waalsschen Anziehungskräften mit Einschluß der Schwerkraft. Zwischen den schwebenden Teilchen befinden sich die Flüssigkeitsmoleküle. Sind diese polarisierbar, so werden die Abstoßungskräfte in ihrer Wirkung geschwächt, die schwebenden Teilchen rücken näher, und das thixotrope Volumverhältnis wird kleiner. In unpolaren und assoziierten Flüssigkeiten besitzen Schleifhärte u. Thixotropie die höchsten Werte.

Bei konstanter Oberflächengröße muß demnach das thixotrope Volumverhältnis mit wachsendem Teilchenvolumen, d. h. mit wachsender Annäherung eines Teilchens an die Kugelform abnehmen. Diese Folgerung deckt sich mit der Erfahrung, daß faden- und blattförmige Teilchen viel bessere Thixotropiebildner sind als kugelförmige Teilchen.

In dem nebenstehenden Diagramm ist zu Vergleichszwecken die Abhängigkeit des Gesamtpotentials von dem Abstand einer Kreisscheibe bzw. einer gleichgroßen Kugel ($2r = 2R$) von einem punktförmigen Teilchen dargestellt. Die Zahlen selbst besitzen keine absolute Bedeutung.

Man erkennt zunächst, daß das Potentialminimum bei der Kugel bei einem viel kleineren Gleichgewichts-Abstand liegt als bei der Kreisscheibe.

Zeichnet man beide Kurven im gleichen Maßstab, so zeigt sich ferner, daß die Kurve für die Scheibe einen erheblich flacheren Verlauf besitzt als die der Kugel.

Es genügen demnach bei dem blattförmigen Teilchen viel kleinere Kräfte, um das Teilchen aus der Potentialmulde herauszubringen als bei dem kugelförmigen Teilchen, d. h. die blattförmigen Teilchen können sich thixotrop verhalten, während die

[10]) A. Szegvari u. E. Schalek, „Eisenoxydgallerten", Kolloid-Z. **32**, 318 (1923); **33**, 326 (1923).

[11]) E. A. Hauser, „Thixotropie von Dispersoiden geringer Konzentration", Kolloid-Z. **48**, 57 (1929); E. A. Hauser u. C. E. Reed, „Das thixotrope Verhalten und die Struktur des Bentonits", J. phys. chem. **40**, 1169 (1936).

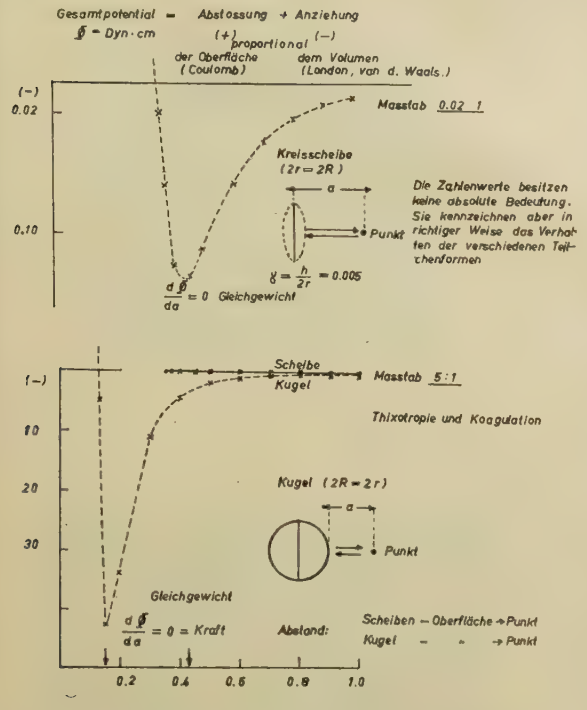


Abb. 16 Potential einer Kugel und einer Kreisscheibe auf einen Punkt im Abstand a von der Kugel- bzw. Scheibenoberfläche (n. v. Engelhardt u. Bartusch)

kugelförmigen Teilchen zu fest aneinander haften, um sich durch geringe Kräfte verflüssigen zu lassen. Diese größere Haftfestigkeit der Kugeln entspricht mehr einer Ausflockung bzw. einer Koagulation.

Die Ausbildung einer erzwungenen Schwebung mit angenähert gittermäßig geordneten Teilchen lehnt Hofmann für die thixotropen Mischungen ab, weil die Elementarschichten bei einer Raumerfüllung von $S = 0{,}0047$ einen mittleren Abstand von etwa $260\,\mu$ besitzen und in diesem Abstand die elektrostatischen Abstoßungskräfte der Schwerkraft das Gleichgewicht halten müßten. Der Abstand wäre 260 mal größer als die Schichtdicke.

Hofmann hält die Ausbildung eines lockeren Gerüstes sich berührender Elementarschichten für wahrscheinlicher (vgl. Abbild. 17).

D. Schwerkraft $\rightleftarrows$ Gerüstbildung

Schüttelt man einen hochquellfähigen Bentonit mit verdünnten Salzlösungen oder mit Leitungswasser gründlich auf, so bildet sich eine Suspension, die beim Stehen mit scharfer Grenze sedimentiert. Hofmann[12]) und Mitarbeiter beobachteten nach mehreren Tagen ein Sedimentvolumen von mehr als 50 ccm/g, das dann nur noch sehr langsam abnimmt.

Bei anderen Bentoniten betrug das Sedimentvolumen nach 14-tägiger Standzeit sogar 92 bzw. 84 ccm/g, das sich nach 90 Tagen auf 84 bzw. 48 ccm/g verringerte.

Durch Zentrifugieren läßt sich das Sedimentvolumen von 40 ccm/g nach 14 Tagen auf 5 ccm/g erniedrigen, ohne daß es sich nach 60-tägigem Stehenlassen wieder vergrößerte. Es handelt sich hier also nicht um reversible Quellungen oder um Gleichgewichtszustände, sondern um stark verzögerte Sedimentationen.

Da in den Sedimenten röntgenographisch keine 001-Interferenz mehr zu erkennen ist, so vermutet Hofmann daß sich in der zunächst schnell absetzenden Suspension eine sehr lockere „kartenhaus-ähnliche" Struktur dünnster Scheiben — vielleicht sogar elementarer Silikatschichten — ausbildet, die jede beliebige Orientierung im Raum besitzen, weil die Absetzgeschwindigkeit jetzt zu klein geworden ist, um gegen die Brownsche Bewegung eine Orientierung zu erzwingen. Im Ultramikroskop zeigen die suspendierten Teilchen eine lebhafte und funkelnde Brownsche Bewegung, die nach der Sedimentbildung (10—60 Min.) zur Ruhe kommt. Es bilden sich dünne wolkige Aggregate, die bei sanfter Bewegung träge dahinfließen, ohne in Einzelbewegung zu geraten.

Allem Anschein nach bilden also die Bentonit-Teilchen ein sehr sperriges Gerüst, das der Schwerkraft größeren Widerstand bietet und sehr langsam zusammenfällt.

Da freifallende Kreisscheiben nach Gans (vgl. S. 25) bei kleinen Reynold-Zahlen ihre anfängliche Orientierung gegen die Fallrichtung beibehalten, so wird der Aufbau einer kartenhaus-ähnlichen Sedimentstruktur aus völlig unorientiert liegenden Scheiben auch für Scheiben von kolloider bzw. makroskopischer Dicke verständlich.

In dest. Wasser unterbleibt bei allen Bentoniten die Ausbildung eines scharf begrenzten Sedimentvolumens. Es bildet sich vielmehr eine normale getrübte Übergangszone aus, und im Laufe einiger Wochen oder Monate entsteht ein dichter Bodensatz. Hier handelt es sich offenbar um eine räumlich nichtbehinderte Sedimentation, die dem Stokesschen Gesetz folgt. Bei den scharf begrenzten Sedimentvolumen verhält sich die Grenzfläche wie bei 2 nicht mischbaren Flüssigkeiten. Sie fließt beim Neigen, aber sie bleibt scharf, und abgetrennte Flocken vereinigen sich schnell wieder mit der Hauptmasse. In selteneren Fällen zeigen dichtere Sedimente sogar eine thixotrope Erstarrung (z. B. Li-Bentonit in 0,2 n-Lösg.) Es sind also in diesen Sedimenten Kräfte zwischen den Teilchen wirksam, die diese miteinander „verkleben", so daß das „Kartenhaus" zusammenhält. In den verdünnte-

[12]) U. Hofmann, „Neues aus d. Chemie des Tons", Angew. Chem. **55**, 283 (1942); U. Hofmann u. A. Hausdorf, Kolloid-Z. **110**, 1 (1945).

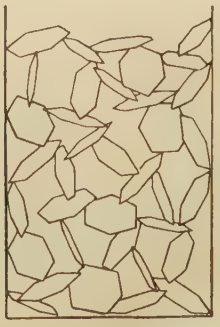


Abb. 17 Kartenhaus-Struktur nach Hofmann
„Die 6-eckigen Plättchen stellen die Bentonit-Kristalle oder bei vollständiger Aufteilung die einzelnen Silikat-Schichten dar. Das Schema ist so gezeichnet, als ob die Plättchen sich berühren. Es ist aber auch möglich, daß durch Wasser-Hüllen oder durch elektrische Aufladung der Silikatschichten eine direkte Berührung auch an den Rändern nicht zustande kommt"

sten Lösungen und im dest. Wasser hört diese Klebwirkung auf, und die aufeinander abgleitenden Teilchen sammeln sich zu einem dichten Sediment.

Abb. 17 stellt nach Hofmann ein Modell für die kartenhaus-ähnliche Struktur eines großvolumigen Sedimentes dar.

Wenn die Bentonit-Teilchen bis auf die elementaren Silikatschichten völlig aufgeteilt sind, dann sind die elementaren regulär sechseckigen Scheiben durch folgende Angaben gekennzeichnet.

Dicke	10^{-7} cm
Breite	$2\ 10^{-5}$ cm
Gewicht	$6{,}5\ 10^{-17}$ g
Spez. Gew.	2,5 g/ccm

Das Größenverhältnis $\left(\gamma = \frac{\text{Dicke}}{\text{Breite}}\right)$ der scheibenförmigen Teilchen beträgt demnach

$$\gamma = \frac{10^{-7}}{2 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-3}$$

und ihre Raumerfüllung

$$S = \frac{1}{2{,}5}\ \text{Sedimentvolumen cm}^3/\text{g}$$

Die von Hofmann gemessenen Volumwerte der Sedimente führen zu folgenden Raumerfüllungen:

Sediment-volumen	Raum-erfüllung	
92 cm³/g	$S = 0{,}0045$	cm³/cm³
84	0,0047	
50	0,008	
10	0,040	(thixotrop im Bereich $S = 0{,}02$ bis 0,05)
5	0,080	(Zentrifugierung)

Die Stereometrie der kreiszylindrischen Scheiben- und Stabpackungen (vgl. Abb. 18) liefert für das Größenverhältnis $\gamma = 5 \cdot 10^{-3}$ eine Raumerfüllung von $S = 7\text{—}8 \cdot 10^{-3}$,

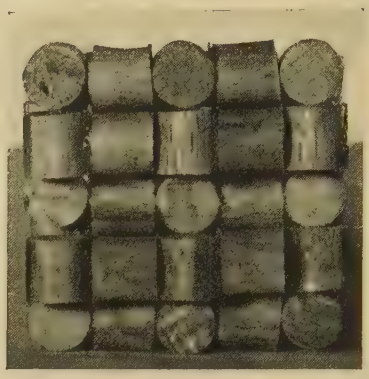


Abb. 18a Packung kreiszylindrischer Einheits-Stäbe
γ = Höhe/Durchmesser
= 1

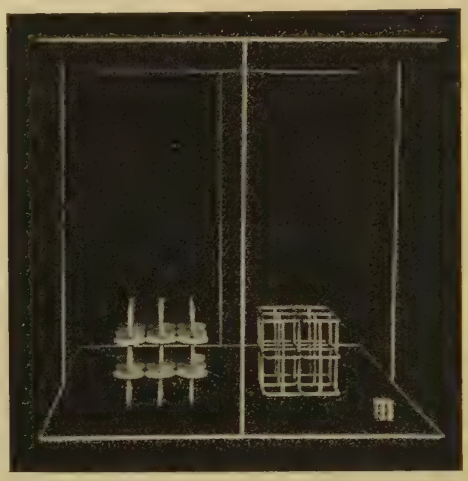


Abb. 18b Packung kreiszylindrischer Stäbe $\gamma = 10$
$= 100$
Packung kreiszylindrischer Scheiben = 0,1
Zum Vergleich ist in der rechten Ecke auch die Packung der Einheitsstäbe ausgestellt
Die Raumerfüllung der abgebildeten Packungen beträgt:

für $\gamma = 1$	$s = 0{,}3925$
10	0,0236
100	0,0003
0,1	0,1428

Abb. 18 Einige Stab- und Scheiben-Packungen auf undeformierter Viereckebene

die mit dem experimentellen Wert für ein Sedimentvolumen von 50 cm³/g sehr gut übereinstimmt.

Legt man den Rechnungen Sechskant-Packungen zu Grunde, so erhält man Raumerfüllungen, die für $\gamma = 5 \cdot 10^{-3}$ — je nach der vorausgesetzten Ebenenteilung und der Orientierung der Sechskante — zwischen den Grenzwerten $S = 5 \cdot 10^{-3}$ bis $12 \cdot 10^{-3}$ liegen.

Wenn aber Freundlichs ultramikroskopische Schätzung richtig ist, die den Bentonit-Teilchen eine Stabform mit rechteckigem Querschnitt und das Achsenverhältnis 1:0.1:0.01 zuschreibt, so würden die vorher beschriebenen Packungen kreiszylind-

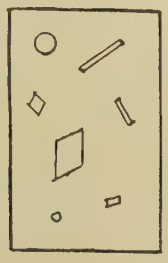
rischer Stäbe vom Größenverhältnis $\gamma = 10$ bzw. 100 Raumerfüllungen liefern, die für $\gamma = 10$ zwischen $S = 14{,}5\ 10^{-3}$ bis $35\ 10^{-3}$ und für $\gamma = 100$ zwischen $0{,}18\ 10^{-3}$ bis $0{,}52\ 10^{-3}$ liegen.

Da die Bentonit-Teilchen aber nach Freundlich einen rechteckigen Querschnitt aufweisen und keinen kreisförmigen, so besitzen diese S-Werte nur die Bedeutung von Grenzwerten, zwischen denen sich die wahren Werte einordnen werden.

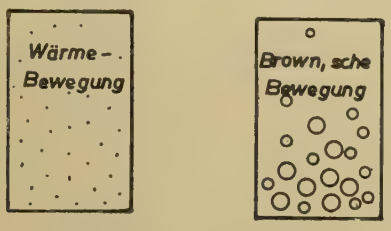
Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß auch die Freundlichsche Vorstellung zu einem Stabgerüst führt, dessen Raumerfüllung mit dem gemessenen Wert angenähert übereinstimmt.

Eine endgültige Entscheidung zwischen dem Hofmannschen Scheibengerüst und dem Freundlichschen Stabgerüst ist noch nicht möglich.

Nebenstehende Abb. 19 faßt einige Erscheinungsformen der verteilungsbeständigen Systeme bzw. der freien und erzwungenen Schwebungen kurz und übersichtlich zusammen.



Freie Schwebung in einer gleichschweren Flüssigkeit. Für einen gegebenen Stoff ist das Schwebevermögen unabhängig von der Form und Größe der Teilchen. Der Schwerkraftunterschied ist = 0. In der Praxis lassen sich nur angenähert gleichschwere Verteilungen erzielen mit einem fortdauernden Wechsel zwischen Schweben, Absetzen und Aufrahmen (Freiballon, Bathyskop)



Zuckerlösung Au-Sol

Erzwungene Schwebungen
1. Schwerkraft ⇄ Wärmebewegung

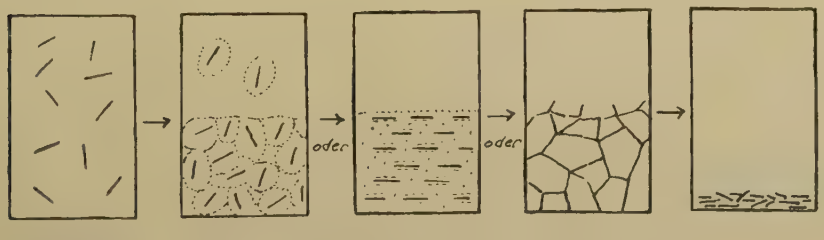
Wolken in Luft
2. Schwerkraft ⇄ Rührkraft

Zusammenfassung

„Schwebungen" sind Verteilungen von unendlich großer Verteilungsbeständigkeit.

Man kann „freie Schwebungen" und „erzwungene Schwebungen" unterscheiden. Bei den ersteren handelt es sich um gleichschwere Verteilungen, bei denen der Schwerkraftunterschied künstlich zum Verschwinden gebracht wird. Die letzteren stellen ungleichschwere Verteilungen dar, bei denen sich zwischen der auf Entmischung gerichteten Schwerkraft und einer auf Vermischung gerichteten Gegenkraft ein Gleichgewichtszustand ausgebildet hat.

Die kleinmolekularen und kolloiden Lösungen, Suspensionen und Emulsionen befinden sich in den meisten praktischen Fällen in einem Verteilungsungleichgewicht, aus dem sie — sich selbst überlassen — mit unterschiedlicher Geschwindigkeit einem Verteilungsgleichgewicht, d. h. einer erzwungenen Schwebung, zustreben. Um freie Schwebungen mit unendlich großer Verteilungsbeständigkeit herzustellen, bedarf es einer völligen Konstanz der äußeren Versuchsbedin-



Ursprüngliche Verteilung n. Durchrührung | Sedimentation Solvathüllen-Berührung | „Ionen-Gitter" Keine Berührung 3. Schwerkraft ⇄ elektrische Abstoßung | „Kartenhaus" Teilchen-Berührung | Zentrifugiert Keine oder sehr geringe Quellung

Abb. 19 Überblick über verteilungsbeständige Systeme: Freie und erzwungene Schwebungen

gungen (Temperatur, Druck). Da diese Forderung in der Praxis nicht zu erfüllen ist, erhält man nur „angenähert freie Schwebungen", die sich in einem fortdauernden Wechsel zwischen Schweben, Absetzen und Aufrahmen befinden, d. h. um einen Gleichgewichtszustand pendeln.

Nach einer Beschreibung der Herstellungsmöglichkeiten freier Schwebungen wird auf ihre allgemeine Bedeutung und ihre Anwendung näher eingegangen.

Als Anwendungen werden behandelt:

1. Freie Flüssigkeitsformen, Lamellentropfen und Polyedertropfenschaum
2. Gleichschwere Indikatorkörper in einem Diffusions-Strömungs-Feld oder in einem elektrischen Feld.

Das Verhalten gleichschwerer gefärbter Gelatine-Hydrogel Kugeln oder gefärbter Wasser- bzw. Paraffinöl-Kugeln in einem hohen Gleich- oder Wechselspannungs-Feld wird durch Vorführung eines Schmalfilms demonstriert (Modellversuche).

3. Der Aufbau lockerer Lagerungen aus langsam absetzenden oder aufrahmenden Verteilungen nichtkugeliger Teilchen.

Im Anschluß an die freien Schwebungen werden einige erzwungene Schwebungen beschrieben und zwar die Gleichgewichte:

1. Schwerkraft $\rightleftarrows$ Rührkraft
2. Schwerkraft $\rightleftarrows$ Wärmebewegung
3. Schwerkraft $\rightleftarrows$ elektrische Abstoßung

(4. Schwerkraft $\rightleftarrows$ Gerüstbildung.)

Das Quellungsverhalten von Kalzium- und Natrium-Bentonit und seine Deutung

Von E. Gruner (Mettlach/Saar) und R. E. Vogel (Leutkirch)

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 24. März 1950)

1. Einführung

Wir haben in einer vorangehenden Arbeit über das Quellungsverhalten von Bentoniten in Abhängigkeit von der Kationenadsorption[1]) festgestellt, daß die Systeme von Mg$^{\cdot\cdot}$- und Ca$^{\cdot\cdot}$-Bentonit mit den entsprechenden Hydroxydlösungen bzw. -suspensionen innerhalb gewisser Konzentrationsbereiche der Hydroxyde stärker quellbar sind als die vergleichbaren Systeme von Alkalibentoniten mit ihren entsprechenden Hydroxydlösungen. Das sieht auf den ersten Blick so aus, als stünde dieser Befund in scharfem Gegensatz zu der bekannten Erfahrungstatsache[2]), daß Alkalibentonite quellbarer sind als Erdalkalibentonite. Es ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, diese anscheinend gegensätzlichen Befunde in Übereinstimmung zu bringen.

2. Die „Dissoziationstheorie" der Bentonite

Die Gründe für das unterschiedliche Quellungsverhalten der Bentonite sehen H. Freundlich, O. Schmidt und G. Lindau[3]), K. Endell und P. Vageler[4]) und K. Endell, H. Fendius und U. Hofmann[5]) in einer stärkeren elektrolytischen Dissoziation der Na$^{\cdot}$-Bentonite gegenüber den Ca$^{\cdot\cdot}$-Bentoniten, wobei der Bentonitrest zum Anion von kolloider Größenordnung wird.

Danach können sich die Kationen in den nur eine langsame Diffusion zulassenden Kolloiden infolge der elektrostatischen Anziehung nicht beliebig weit entfernen und bilden, gemeinsam mit ihrem Hydratationswasser, eine Hülle um die kolloiden Bentonitanionen, die „Kolloidsphäre". Weil aber die Dissoziation bei den Na$^{\cdot}$-gesättigten Tonen größer ist als bei den Ca$^{\cdot\cdot}$-gesättigten, so sehen K. Endell, H. Fendius und U. Hofmann (l. c.) in dieser Tatsache trotz der größeren Hydratation der Ca$^{\cdot\cdot}$-Ionen die Ursache der Bildung einer ausgeprägteren Wasserhülle bei den Na$^{\cdot}$-Bentoniten als bei den Ca$^{\cdot\cdot}$-Bentoniten. Je größer diese Wasserhülle um die einzelnen Kolloidteilchen ist, und je stärker deren gleichzeitige Aufladung als Folge der Dissoziation ist, desto größer ist das Quellungsvermögen. Es wird also in diesem Erklärungsversuch in erster Linie die elektrolytische Dissoziation für die Ausbildung einer Hydrathülle um das Tonpartikelchen verantwortlich gemacht.

[1]) E. Gruner, R. E. Vogel, Kolloid-Z. **116**, 88 (1950).

[2]) DRP 613037 v. 17. 6. 1934; DRP 644315 v. 27. 10. 1935.

[3]) H. Freundlich, G. Schmidt, G. Lindau, Kolloid-Beih. **36**, 43 (1932).

[4]) K. Endell, P. Vageler, Ber. Deutsche Keram. Ges. **13**, 377 (1932).

[5]) K. Endell, H. Fendius, U. Hofmann, Ber. Deutsche Keram. Ges. **15**, 59 (1934).

Die elektrolytische Dissoziation des Montmorillonites, insbesondere des H··-Montmorillonites, ist in der Folgezeit mehrfach Gegenstand der Erörterungen gewesen[6]). Soweit es sich dabei um völlig kationeneinheitliche Systeme handelt, wird die Dissoziation ja auch bestimmbar sein. Ist aber das System kationenheterogen, so treten gänzlich andere Verhältnisse auf, weil jetzt gleichzeitig Basenaustausch stattfindet. Deshalb können auch Versuche, die die Zusammenhänge zwischen elektrolytischer Dissoziation und Kationenbelegung von Bentoniten aufklären sollen, nur in kationeneinheitlichen Systemen durchgeführt werden. Ein solches liegt aber nur beim H··-Montmorillonit vor; denn in der wäßrigen Suspension eines Bentonitsalzes beginnt sofort die zu einem Gleichgewicht führende hydrolytische Austauschreaktion, z. B.

[Bentonit] Na + H OH $\rightleftarrows$ [Bentonit] H + NaOH, wodurch die Kationeneinheitlichkeit gestört ist. Das ist auch der Grund, weshalb Dissoziationsbestimmungen nur vom H··-Montmorillonit vorliegen, und daß solche von wäßrigen Bentonitsalz-Suspensionen aller Voraussicht nach nicht sehr genau sein können. Von Bedeutung für die Beurteilung des Anteiles der elektrolytischen Dissoziation am Zustandekommen der Quellung können deshalb nur Versuche sein, die dieser Forderung einigermaßen gerecht werden. Bei unseren Versuchen, die die Abhängigkeit des Quellungsverhaltens von Bentoniten von der Kationenbelegung zeigen sollten (l. c.), ergaben sich nun eine Reihe von Tatsachen, die mit der Annahme eines überragenden Anteiles der elektrolytischen Dissoziation am Zustandekommen der Quellung nicht in Einklang zu bringen waren. Diese Erscheinungen sind die folgenden:

a) Nach der Dissoziationstheorie der „Bentonitsalze" sollte es bezüglich des Quellungsvermögens völlig gleichgültig sein, ob ein kationenbeladener Bentonit aus einer Chlorid-, Nitrat-, Karbonat- oder Hydroxydlösung hervorgegangen ist; denn in jedem Falle herrscht das Gleichgewicht

$$[\text{Bentonit}]\ A + B^{\cdot} \rightleftarrows [\text{Bentonit}]\ B + A^{\cdot},$$

wobei A· und B· zwei verschiedene, gleichgeladene Kationen sind. Falls das Ion B· hydratisiert ist, entsteht dabei das hydratisierte „Bentonitsalz" [Bentonit] $[B(H_2O)_x]$, dessen Quellungseigenschaften ebenfalls vom Anion des verwendeten B·-Salzes unabhängig sein sollten; denn auch hier findet in jedem Falle der gleiche Dissoziationsvorgang statt:

$$[\text{Bentonit}]\ [B(H_2O)_x] \rightleftarrows [\text{Bentonit}]' + [B(H_2O)_x]$$

In Wirklichkeit ist es aber bezüglich des Quellungsverhaltens durchaus nicht gleichgültig, ob zur Herstellung des Bentonitschlickers eine Hydroxyd- oder eine entsprechende Salzlösung verwendet wird. E. Michael und H. Ossenberg[7]) stellen hierzu fest, daß Montmorillonit aus $Ca(OH)_2$-Lösung sehr viel mehr Ca··-Ionen aufnimmt als aus $CaCl_2$-Lösung, und die Erfahrung zeigt, daß Alkalichlorid-, Sulfat- und Nitratlösungen weitaus geringere Neigung zeigen, viskose Bentonitschlicker zu bilden als Alkalikarbonat- oder -Hydroxydlösungen. Das geht auch aus den oben genannten Patentschriften hervor, die ausdrücklich zur Aktivierung von natürlichen Ca··-Bentoniten Na_2CO_3-Lösungen verlangen, und nicht etwa beliebige Na-Salzlösungen[8]).

Tabelle 1 gibt die Konsistenz von Bentonitschlickern an, die mit 0,02 und 0,3 molarem Kalkwasser bzw. Kalkmilch, $CaCl_2$- und NaCl-Lösungen angemacht sind, im Vergleich mit destilliertem Wasser. Die Zahlen bedeuten die nach 1 Minute erreichte Einsinktiefe eines mit 25g belasteten Reagensglases von 2 cm Durchmesser, das auf den Schlicker aufgesetzt und durch ein Gestell mit Anzeigevorrichtung und Führungsringen in senkrechter Lage gehalten wird.[9]) Der Bentonitschlicker ist um so viskoser bzw. plastischer, je weniger tief das Glas in ihn einsinkt, d. h. je kleiner die angegebene Konsistenzzahl ist.

Man erkennt aus Tabelle 1 die qualitative Tatsache, daß zwar Hydroxydlösungen den Bentonitschlicker gegenüber destilliertem Wasser ansteifen, nicht aber die $CaCl_2$-Lösungen; von den NaCl-Lösungen trifft dies nur für die konzentriertere Lösung zu.

---

[6]) J. N. Mukherjee, B. Chatterjee, A. Sen, J. Ind. chem. Soc. **18**, 283 (1941). — J. N. Mukherjee, R. B. Mitra, D. K. Mitra, J. phys. Chem. **47**, 543 (1943). — J. N. Mukherjee, N. C. Sen Gupta, M. K. Indra, J. phys. Chem. **47**, 553 (1943). — R. P. Mitra, S. N. Bagchi, S. P. Ray, J. phys. Chem. **47**, 549 (1943). — S. N. Bagchi, J. Ind. chem. Soc. **26**, 57 (1949).

[7]) E. Michael, H. Ossenberg, Z. Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde **37** (82), 16 (1946).

[8]) Oxalat-, Sulfat- oder Phosphatlösungen werden in diesen Patenten ebenfalls angeführt, aber ganz offenbar nur deshalb, weil man auf diese Weise das Ca··-Ion des Bentonites in unlösliche Form überführen und praktisch aus dem System entfernen will. Der einfachste und für die Technik wirtschaftlichste Weg, NaCl-Lösung zu verwenden, wird nicht erwähnt. Die Gründe dafür sind in den Patentschriften nicht genannt. Sie liegen aber, wie ein einfacher Versuch zeigt, darin, daß mit NaCl keine Quellungsaktivierung eintritt.

[9]) Vgl. die Durchführung von Konsistenzmessungen an Bentoniten verschiedener Kationenbelegung, E. Gruner, R. E. Vogel (l. c.).

Tabelle 1
Konsistenz von Bentoniten mit dest. H_2O, $Ca(OH)_2$-$CaCl_2$- und NaCl-Lösungen
(20 g Bentonit, bei 100° getrocknet, angemacht mit a ccm Flüssigkeit).

Bentonit	a	dest. H_2O	Kalkw. 0,02	Kalkw. 0,3	$CaCl_2$ 0,02	$CaCl_2$ 0,3	NaCl 0,02	NaCl 0,3 molar
I	120	3	2,5	2	6	x)	1,3	5,2
II	80	3,5	2	1,2	8	x)	2,2	5,8
III	30	5	4,5	3,5	x)	x)	—	—
IV	120	2,2	1,5	1,8	6	x)	2,5	6,8
V	30	4	9,5	1	x)	x)	—	—
VI	80	3	6	3	8	x)	1,2	4,0

x) Das Meßröhrchen sinkt sofort in den suspensionsartig gewordenen Schlicker ein.

Herkunft der Bentonite:
I Deutscher Aktiv-Bentonit
II Tixoton
III Freysing-Bentonit
IV Wyoming-Bentonit
V Ponza-Bentonit
VI Sizilianischer Bentonit

Damit stimmt überein, daß nach J. A. Warren[10]) eine 2,5 proz. (≈ 0,4 molare) NaCl-Lösung die Quellbarkeit von Bentonit zu einer pastenförmigen Masse aufhebt, und daß nach H. H. Power, B. L. Foote und J. H. Plaza[11]) der maximale Quellungsdruck von Bentonit in halbgesättigter $CaCl_2$-Lösung nur 20% von dem in Wasser beträgt. Trotzdem wird aber, wie auch aus Tab. 1 hervorgeht, die Quellfähigkeit von Bentoniten mit Salzlösungen nicht völlig aufgehoben. In sehr verdünnten Lösungen wird auch hier eine geringe, gegenüber dest. H_2O schwach verstärkte Quellung beobachtet. Das zeigt sich z. B. an der Gegenüberstellung der Konsistenzzahlen von Bentoniten, die mit dest. H_2O bzw. mit Leitungswasser (20° deutsche Härte, entsprechend 0,004 molarer $CaCl_2$-Lösung) angemacht wurden (Tab. 2).

Tabelle 2
Konsistenz von Bentoniten mit dest. H_2O und mit Leitungswasser

Bentonit	Konsistenzzahl mit dest. H_2O	Konsistenzzahl mit Leitungswasser (20° D.H.)
I	3	4
II	3,5	3
III	5	5
IV	2,2	1,3
V	4	2
VI	3	2,5

b) Nach der Dissoziationstheorie der Bentonite sollte weiterhin die Gegenwart gleichnamiger Kationen im Bentonit und in der Lösung den Grad der Dissoziation und damit die Quellung der Bentonite vermindern. Sehr richtig sagt W. Eitel[12]) bezüglich der Thixotropie, bei der H. Freundlich, O. Schmidt und G. Lindau[13]) einen starken Einfluß von Elektrolytzusätzen — wiederum sind Alkalien stärker wirkend als Alkalisalze — festgestellt haben: „Wird der Elektrolyt im Überschuß zugesetzt, so wird die Dissoziation der Alkalitone zurückgedrängt und die Thixotropie damit verringert". Was für die Thixotropie gilt, muß folgerichtig auch für die Quellung gelten, wenn man diese wie jene auf die elektrolytische Dissoziation zurückführt. Tatsächlich liegen die Verhältnisse bei der Bentonit-Quellung aber anders.

Bereitet man nämlich einen Bentonitschlikker mittels einer 0,01 molaren NaOH-Lösung, so ist im allgemeinen eine deutliche Viskositäts- bzw. Plastizitätszunahme gegenüber einem mit destilliertem Wasser angemachten Schlicker zu beobachten, die sich noch verstärkt, wenn der Bentonit mit einer 0,02 molaren NaOH-Lösung angemacht wird. Die Erhöhung der Konzentration der Na^+-Ionen auf den doppelten Betrag sollte nach der Dissoziationstheorie die gegenteilige Wirkung, d. h. eine Zurückdrängung der Dissoziation und damit eine Verminderung der Quellung zur Folge haben. K. Endell, H. Fendius und U. Hofmann[14]) sagen für das System Ton/Elektrolytlösung, daß der NaOH-Zusatz, wie auch ein Zusatz von Elektrolyt überhaupt, Wasser aus der Kolloidsphäre des Tones heraussaugt, und daß jeder solche Zusatz für die Quellung des Tones ungünstig sei, d. h., daß er sie vermindere. Aber tatsächlich tritt erst bei weiterer Erhöhung über den Betrag von 0,02 mol NaOH hinaus eine solche Quellungsverminderung ein. Dies aber auf die Verlagerung des Dissoziationsgleichgewichtes

$$[\text{Bentonit}]\,Na_2 \rightleftarrows [\text{Bentonit}]'' + 2\,Na^+$$

auf die linke Seite durch die Anwesenheit der Na^+-Ionen zurückzuführen, ist nicht möglich, denn die elektrolytische Dissoziation folgt streng dem Massenwirkungsgesetz, und es besteht keine Möglichkeit, gewisse Konzentrationsgebiete hierbei auszunehmen. Man muß sie also anderen Gründen zuschreiben. Diese Erscheinungen sind aber noch viel ausgeprägter, wenn man den Bentonit statt mit NaOH-Lösungen mit $Ca(OH)_2$- oder mit $Mg(OH)_2$-Lösungen bzw. Suspensionen an-

[10]) J. A. Warren, Mining and Metal **7**, 349 (1926).
[11]) H. H. Power, B. L. Foote, J. B. Plaza, Proc. Am. Petrol. Inst. Sect. IV, **23**, 64 (1942).
[12]) W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate, 2. Aufl. (Leipzig 1941), S. 665.
[13]) H. Freundlich, O. Schmidt, G. Lindau, Kolloid-Beih. **36**, 43 (1932).
[14]) K. Endell, H. Fendius, U. Hofmann, Ber. Deutsche Keram. Ges. **15**, 59 (1934).

macht. Die Konsistenzkurven[15]), deren Charakter in Abb. 1 schematisch wiedergegeben ist, zeigen sehr deutlich, daß die Bentonitschlicker ein Viskositätsmaximum haben, das jeweils bei den Bentoniten verschiedener Herkunft bzw. verschiedener Kationenbelegung bei verschiedenen Hydroxydkonzentrationen liegt (Tab. 3).

c) Es zeigt sich hierbei aber noch eine dritte, nicht mit der Dissoziationstheorie in Einklang zu bringende quantitative Erscheinung: Daß nämlich in bestimmten Konzentrationsgebieten die „schwach dissoziierten" $Ca^{\cdot\cdot}$- bzw. $Mg^{\cdot\cdot}$-Bentonite viel stärker viskose Schlicker geben als die „stark dissoziierten" Alkalibentonite. In Tab. 3 sind die aus den oben erwähnten Konsistenzkurven entnommenen Konzentrationsgebiete maximaler Quellung angegeben.

Tabelle 3
Konzentrationsbereiche maximaler Quellungsaktivierung in den Systemen Bentonit/Hydroxydlösungen

Bentonit	Hydroxydlösung molar	Δ_1	Max. Konsistenzzahl $K_{Hydr.}$	K_{H_2O}	Δ_2	Δ_2/Δ_1	Verwendetes Hydroxyd
I	0,01—0,04	0,03	2,0	4	2	66,6	NaOH
II	0,01—0,1	0,09	1,3	3,5	2,2	25,5	
III	0,01—0,05	0,01	3,8	5	1,2	120,0	
IV	0,01—0,04	0,03	1,2	1,8	0,6	20,0	
V	0,02—0,5	0,5	0,1	2	0,9	1,8	
VI	—	—	—	—	—	—	
Mittel		0,13				46,8	
I	0,02—0,1	0,08	2	4	2	25,0	$Ca(OH)_2$
II	0,02—0,15	0,13	1	3,5	2,5	19,2	
III	0,02—0,15	0,13	3,5	5	1,5	11,5	
IV	0,02—0,3	0,28	0,6	1,8	1,2	4,3	
V	0,1 —0,6	0,5	1,8	2	0,2	0,4	
VI	0,03—0,3	0,27	2	2,5	0,5	0,5	
Mittel		0,25				10,1	
I	0,002		0,6	4	3,4	11,3	$Mg(OH)_2$
II			1,5	3,5	2	6,6	
III	bis	0,3	1,5	5	3,5	11,6	
IV			0,5	1,3	0,8	2,6	
V	0,3		0,3	2	1,7	2,3	
VI			0,7	2,5	1,8	6	
Mittel		0,3				7,6	

Danach ist nicht nur der durchschnittliche aktivierende Konzentrationsbereich Δ_1 von $Ca(OH)_2$ etwa doppelt so groß wie der von NaOH, sondern es sind auch die erreichten Viskositäts- bzw. Plastizitätswerte beim Ca-Bentonit zum Teil größer als beim Na-Bentonit. Besonders gilt dies für den $Mg^{\cdot\cdot}$-Bentonit. Hier ist der durchschnittliche aktivierende Konzentrationsbereich von $Mg(OH)_2$ etwa dreimal so groß als der von NaOH, und die Konsistenzmaxima sind ganz wesentlich größer als beim $Na^{\cdot}$-Bentonit.

Noch deutlicher wird der Unterschied in der Quellungsaktivität der Bentonite, wenn man das Verhältnis des Konsistenzunterschiedes Δ_2 zum aktivierenden Konzentrationsbereich Δ_1 bildet. Hier zeigt sich, daß Δ_2/Δ_1 beim $Na^{\cdot}$-Bentonit im Durchschnitt etwa 47, beim $Ca^{\cdot\cdot}$-Bentonit etwa 10, beim $Mg^{\cdot\cdot}$-Bentonit etwa 7 beträgt. Obgleich die Werte, besonders bei $Na^{\cdot}$-Bentonit, bei den verschiedenen Bentoniten ungeheuer schwanken, sieht man doch die Tendenz, vom $Na^{\cdot}$- zum $Ca^{\cdot\cdot}$- zum $Mg^{\cdot\cdot}$-Bentonit zu immer niedrigeren Werten von Δ_2/Δ_1 zu gelangen. Je kleiner dieser Wert ist, desto länger verweilt die Kurve im Gebiet der Ansteifung, je größer er ist, desto eher verläßt sie es wieder (vgl. Abb. 1).

d) Wir müssen noch auf eine weitere Tatsache aufmerksam machen, die mit der Dissoziationstheorie nicht recht in Einklang zu bringen ist. Wenn die Quellung der Bentonite

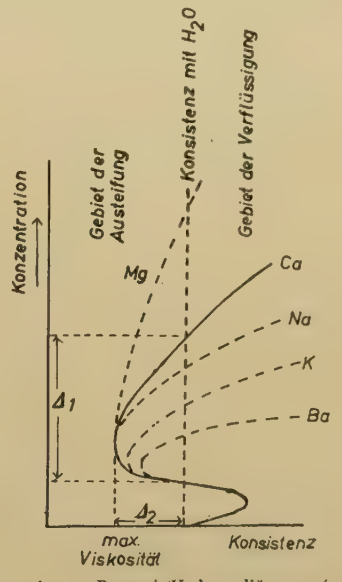


Abb. 1 Konsistenzkurven Bentonit/Hydroxydlösungen (schematisch)

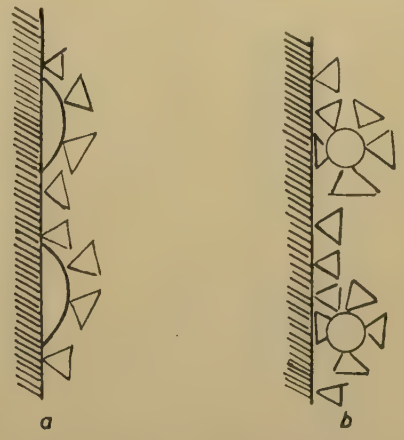


Abb. 2 Abschirmung der Schichtebenen durch Kationen

[15]) Die Konsistenzkurven s. im Einzelnen bei E. Gruner, R. E. Vogel (l.c.).

in der Hauptsache von deren Dissoziationsverhalten abhängig wäre, so müßten nicht nur alle Na^{+}-Bentonite verschiedener Fundstellen das gleiche Dissoziations- und damit Quellungsverhalten zeigen, sondern auch etwa gleichartig zusammengesetzte Bentonite überhaupt. Denn es sind uns keine Literaturangaben darüber bekannt, daß das Dissoziationsverhalten der Bentonite abhängig von ihrer sonstigen Zusammensetzung sei. Tatsächlich ist aber das Quellungsverhalten gleichartig zusammengesetzter Bentonite verschiedener Fundorte sehr verschieden (Tabelle 4). Die Deutung ergibt sich leicht aus den Erörterungen des nachfolgenden Abschnittes über die Alterung der Bentonite.

Tabelle 4

Quellungsverhalten von etwa gleich zusammengesetzten Bentoniten

Bentonit	Zusammensetzung Molverhältnis							Annähernd gleiche Quellung von 20 g Bentonit mit cm^3 H_2O
	SiO_2:	Al_2O_3:	CaO:	MgO:	H_2O:	CO_2:	Alkali	
Deutscher Aktivbentonit	4,3	1	0,3	0,3	5	0,5	0,2	120
Tixoton	4,1	1	0,2	0,4	5	0,3	0,3	80
Ponzabentonit	8,3	1	0,4	0,05	5	0,3		30
Sizilianischer Bentonit	8,3	1	0,5	0,03	5	0,15		80

e) Wir haben in der erwähnten früheren Arbeit (l. c.) gezeigt, daß das Quellungsvermögen der Bentonitsalze abhängig ist vom Ionenradius des eingetauschten Kations und von seinem Hydratationsvermögen: Zunehmender Ionenradius, der einer zunehmenden Basizität des Kations in seinen Hydroxydlösungen entspricht, bedingt verstärkte Chemosorption an die Si-O-Schichtebenen. Stark basenbildende Kationen werden also enger und fester angelagert als kleine, schwächer basenbildende. Das kann bei großen Ionen (Ba^{++}- und K^{+}-Ion) so weit gehen, daß die innere Oberfläche der Bentonit-Kristallite so weit „abgeschirmt" ist, daß sie praktisch keine Wasseranlagerung mehr betätigen kann (Abb. 2a und b). Sind dann diese Kationen noch dazu wenig oder gar nicht hydratisiert, so ist das Quellungsvermögen der Bentonite minimal. Kleine, hochhydratisierte Kationen bewirken dementsprechend schwache Abschirmung und starke Quellung. Die stärkere Quellung des Ca^{++}-, besonders aber des Mg^{++}-Bentonites gegenüber dem Na^{+}-Bentonit, die beim Anmachen von Bentoniten beliebiger Kationenbelegung mit $Mg(OH)_2$- bzw. $Ca(OH)_2$-Lösungen und -Suspensionen ohne weiteres feststellbar, aber durch die Dissoziationstheorie nicht zu deuten ist, findet dadurch ihre Erklärung.

Nach der Dissoziationstheorie sollten diese Verhältnisse aber gerade umgekehrt liegen. Im allgemeinen nimmt die elektrolytische Dissoziation von Elektrolyten homologer Kationen mit steigendem Atomgewicht, d. h. mit zunehmendem Kationenradius zu. Bei Kolloidelektrolyten dürfte das nicht anders sein. Danach sollte z. B. K^{+}-Bentonit stärker dissoziiert sein als Na^{+}-Bentonit, und Ba^{++}-Bentonit stärker als Mg^{++}-Bentonit. Es müßte dann auch K^{+}-Bentonit stärker quellbar sein als Na^{+}-Bentonit, und Ba^{++}-Bentonit stärker als Mg^{++}-Bentonit, trotz der ausgeprägten Hydratation des Mg^{++}-Ions. Die Konsistenzkurven zeigen aber, wie gesagt, genau das Gegenteil. In Abb. 1 ist das durch die gestrichelten Kurvenzüge schematisch angedeutet. Danach ist die Tendenz zur stärkeren Verflüssigung, d. h. zur flacheren und stärker nach rechts strebenden Konsistenzkurve bei K^{+}- und Ba^{++}-Bentonit wesentlich ausgeprägter als bei Na^{+}- und Mg^{++}-Bentonit.

Die Vorstellung der Abschirmung der Si-O-Schichtebenen durch die Kationen hat in der Literatur der Tonminerale mehrere Parallelen. Das „ease of release" der adsorbierten Kationen von R. H. Bray[16]), das wir mit „Loslösungsbereitschaft" verdeutschen möchten, ist in der gleichen Richtung zu deuten. J. D. Sullivan[17]) zeigte, daß die großvolumigen Ionen einen größeren Teil der Schichtebenen besetzen als die kleinvolumigen, und W. v. Nitzsch[18]) sagt, daß die Wasserhülle, die die einzelnen Tonteilchen umgibt, durch die adsorbierten Ionen mindestens stark zur Seite gedrückt und zum Teil sogar abgebaut wird. Vor allem aber gibt W. J. Jordan[19]) einen sehr eindrucksvollen Bericht über die Schichtebenenbedeckung von Bentoniten durch äußerst großvolumige aliphatische quarternäre Ammoniumsalze, z. B. Dimethyldodecylhexadecyl-Ammoniumazetat (wobei sich außerdem ganz neue, hier nicht zu erörternde Effekte zeigen). Die Folgen dieser Schichtebenenbedeckung gehen noch weit über die von H. Erbring und H. Lehmann[20]) beobachtete Verminderung der H_2O-

[16]) R. H. Bray, J. Am. chem. Soc. **64**, 954 (1942).
[17]) J. D. Sullivan, Transact. Elektrochem. Soc. **75**, 71 (1939).
[18]) W. v. Nitzsch, Kolloid-Z. **93**, 110 (1940).
[19]) W. J. Jordan, J. phys. coll. Chem. **53**, 294 (1949).
[20]) H. Erbring, H. Lehmann, Kolloid-Z. **107**, 201 (1944).

Aufnahmefähigkeit beim Basenaustausch mit Laurylpyridinat hinaus.

Wir stehen auf dem Standpunkt, daß diese Abschirmung wesentlich mehr am Zustandekommen der Quellung beteiligt ist als die Dissoziation, deren Größenordnung wir von den einzelnen kationenbelegten Bentoniten mit Ausnahme des H·-Montmorillonites[21]) nicht kennen. Wir haben weiter oben schon zum Ausdruck gebracht, daß die elektrolytische Dissoziation der Bentonitsalze schon deshalb nicht entscheidend zur Auswirkung kommen kann, weil sie wie alle Systeme aus einer starken Base und einer schwachen Säure einer beträchtlichen Hydrolyse unterworfen sind, und ob unter solchen Umständen der etwaige Unterschied im Dissoziationsverhalten noch so frappante quantitative Verschiedenheiten, wie sie das Quellungsphänomen zeigt, hervorrufen kann, erscheint uns mehr als fraglich. Solange zahlenmäßige Angaben über das Dissoziationsverhalten der reinen Bentonitsalze nicht vorliegen, können wir der Ansicht nicht folgen, daß die Dissoziation eine so überragende Rolle beim Zustandekommen des Quellungsphänomens spielen soll. Den überragenden Einfluß der Kationenhydratation wollen wir dagegen nicht bestreiten, wir wollen ihn im Gegenteil noch stärker herausstellen.

Die Hydratation der Kationen wird zwar von den einzelnen Autoren (Tab. 5) sehr unterschiedlich angegeben und ist anscheinend eine recht unsichere Größe, doch liegt ein deutlicher Gang darin, daß sie bei den einwertigen Kationen kleiner ist als bei den zweiwertigen, und daß sie innerhalb dieser beiden Ionengruppen mit zunehmender Ionengröße abnimmt. Selbst wenn man den ungünstigsten Fall annimmt, daß das hydratisierte Ca··-Ion des Ca··-Bentonites infolge der dichten Anlagerung an die Si-O-Schichtebene der Bentonite nur noch die Hälfte seiner Wasserhülle besitzt, und das Na·-Ion des Na·-Bentonites nach seiner Dissoziation seinen vollen Wasserschwarm erlangt (aber in der Nähe der Si-O-Schichtebene bleibt), so ist, wenn man die Rubriken F, G, H der Tabelle 5 zur Beurteilungsgrundlage macht, das Ca··-Ion immer noch stärker oder wenigstens ebenso stark hydratisiert wie das Na·-Ion, und Ca··-Bentonit müßte dann auch etwas stärkere oder mindestens gleiche Quellung zeigen wie Na·-Bentonit, und das um so mehr, je geringer man den Hydratationsverlust des Kations infolge der Bindung an die Si-O-Schichtebenen annimmt. Tatsächlich kommt die größere oder wenigstens gleiche Quellbarkeit des Ca··-Bentonites gegenüber dem Na·-Bentonit in den Konsistenzkurven (Abb. 1) deutlich zum Ausdruck. Die unzweifelhaft stärkere Hydratation des Mg··-Ions drückt sich dann auch in der außerordentlich hohen Quellungsaktivität des Mg··-Bentonites aus.

[21]) Vgl. Anm. [6]).

Tabelle 5

Ionengröße und Ionenhydratation (nach R. E. Grim)

	Ionenradius in Å nicht hydratisiert A	B	hydratisiert C	D	Hydratation (Mole H_2O) E	F	G	H	I
Li·	0,68	0,78	10,03	7,3	12,6	10	15	11—13	13—14
Na·	0,98	0,98	7,90	5,7	8,4	5	8	9—11	8— 9
K·	1,33	1,33	5,32	3,8	4,0	1	4	5— 6	5
NH_4·	—	1,43	5,37	—	4,4	—	—	2— 3	—
Rb·	—	1,49	5,09	3,6	—	0,5	—	—	—
Cs·	—	1,65	5,05	3,6	—	0,2	—	—	—
Mg··	0,89	0,78	—	10,8	13,3	33	21	20—23	—
Ca··	1,17	1,06	—	9,6	10,0	22	22	19—22	—
Sr··	1,34	1,27	—	9,6	8,2	21	—	—	—
Ba··	1,49	1,43	—	8,8	4,1	17	14	18—22	—

Es bedeuten:
A) H. W. Zachariasen, Z. Krist. **80**, 137 (1931).
B) V. M. Goldschmidt, Vid. Nordsk Akad. Skr. Oslo Math. Nat. Kl. VII, VIII (1926, 1927).
C) H. Jenny, J. phys. Chem. **36**, 2217 (1935).
D) H. Pallmann, Bodenk. Forkng. **6**, 1 (1938).
E) H. Remy, Z. phys. Ch. **A. 39**, 467 (1915).
F) wie D).
G) H. Brintzinger, C. Ratanaret, Z. anorg. Ch. **222**, 119 (1935).
H) F. Bourion, E. Ronger, O. Hun, C. r. **104**, 1420 (1937).
I) J. Babrowsky, J. Velish, A. Wagner, J. phys. Chem. **25**, 452 (1928).

3. Die Alterung der Bentonite

Man muß bei der Beurteilung der geschilderten Sachlage bedenken, daß der bisher angenommenen und experimentell gesicherten größeren Quellfähigkeit der Alkalibentonite gegenüber den Erdalkalibentoniten die Untersuchung von Naturprodukten zugrunde liegt, denen in ihrer viele Jahrtausende langen Geschichte genügend Gelegenheit gegeben war, die Umwandlung vom frischen Adsorptionsprodukt zum gealterten Mineral durchzumachen. Die hier und in unserer früheren Arbeit (l. c.) beschriebenen Versuche sind dagegen mit frisch durch Basenaustausch mit Hydroxydlösungen hergestelltem Ca·· bzw. Mg··-Bentonit durchgeführt worden.

Wir haben es also hier mit einem unterschiedlichen Verhalten von Mineral und Präparat jüngsten Entstehungszustandes zu tun, auf den unseres Wissens beim Bentonit noch nirgends aufmerksam gemacht wurde. Ein solches Verhalten steht anderweit durchaus nicht vereinzelt da: Mineralien, insbesondere natürliche Adsorptionsprodukte zeigen oftmals ein sehr verschiedenes Verhalten nicht nur im Vergleich mit den gleichen synthetischen Stof-

fen, sondern auch untereinander (vgl. auch Tab. 4, Erste grundlegende Versuche hierüber von E. Wedekind[22]) am Zirkonphosphat und Zirkonarsenat).

Wie viele charakteristische Eigenschaften der Bentonite, so ist auch die Alterung nur durch die Anwesenheit der Kationenadsorptionsschicht bedingt. Die Möglichkeiten der Alterung des Ca··-Bentonites liegen vor allem darin, daß der Kationenbelag auf den Si-O-Schichtebenen hydratationsunfähig wird. Das kann entweder durch seine Absättigung mit Stoffen geschehen, die eine schwer lösliche Verbindung mit dem adsorbierten Kation bilden, oder durch Reaktion des Kations mit den Bestandteilen der Si-O-Schichtebene zu Stoffen, in denen das Ca··-Ion nicht mehr so stark hydratationsfähig ist als im frischen Bentonitsalz. Der erstere Vorgang ist z. B. möglich durch Reaktion mit CO_2 unter Bildung von $CaCO_3$. Tatsächlich findet sich in allen natürlichen Bentoniten eine gewisse Menge CO_2, die aber meist nicht zur Absättigung des gesamten Kalziums und Magnesiums ausreicht.

Man kann die Möglichkeit einer solchen Inaktivierung zeigen, wenn man frisch hergestellten Ca··-Bentonit mit CO_2 absättigt, z. B. durch mehrtägiges Aufbewahren in einem mit CO_2 gefüllten Exsiccator. Die CO_2-Aufnahme ist jedoch nicht sehr erheblich; sie beträgt im Durchschnitt bei allen untersuchten Bentoniten etwa 0,4—0,5%. Die Viskositätsverminderung ist dementsprechend gering, aber tatsächlich vorhanden. (Tabelle 6). Die CO_2-Aufnahme des frischen Ca··-Bentonites bei 8-tägigem Stehen an der Luft ist sehr gering und beträgt höchstens 0,1%.

Tabelle 6

Konsistenz von mit CO_2 behandeltem Ca··-Bentonit

Bentonit	Konsistenz mit 0,02 n $Ca(OH)_2$-Lsg.	nach Sättigung mit CO_2
I	2,5	3,5
II	2	3,5
III	4,5	6
IV	1,5	2,5
V	9,5	dünnflüssig
VI	6	"

Die zweite Möglichkeit der Alterung, die Reaktion des adsorbierten Ca··-Ions mit den Bestandteilen der Si-O-Schichtebene, ist die wahrscheinlichere und wirksamere. Sie führt vom frischen Chemosorptionsprodukt als dem einen Extrem, in dem sowohl Ca··-Ion als auch die Si-O-Schichtebenen noch ihre individuellen Eigenschaften zeigen, zu einer engeren chemischen Bindung zwischen beiden als dem anderen Extrem, wobei sich wahrscheinlich auf der Si-O-Schichtebene kalziumsilikatähnliche Partien bilden, die zwar die Beweglichkeit der Ca··-Ionen, d. h. die Fähigkeit zum Basenaustausch nicht eingebüßt haben (auch die Zeolithe zeigen ausgeprägten Basenaustausch, obwohl die Kationen gittermäßig festgelegt sind), wohl aber teilweise die Fähigkeit der Hydratation, was sich dann auf die Quellung auswirken muß.

Die Möglichkeit solcher Alterungsvorgänge wird vor allem durch die Untersuchungen von A. W. Fahrenwald und J. Newton[23]) an Flotationssystemen Quarz/$Ca(OH)_2$ gestützt, die nachweisen, daß die Adsorption von Ca··-Ionen an Quarz nur bei Gegenwart von OH'-Ionen möglich ist, und daß sich dabei Kalziumsilikat bildet. Sie wird weiterhin wahrscheinlich gemacht durch die Beobachtung von Z. Staikoff[24]), wonach austauschfähige Kationen durch Erwärmen oder Eintrocknen der Bodenproben in nicht austauschfähige übergehen, und daß nach R. Chaminade und G. Drousineau[25]) durch intensive mechanische Behandlung diese wieder austauschfähig werden. Nach J. Mering[26]) ist das Eintreten der irreversiblen Entwässerung oberhalb 400° auf einen ganz ähnlichen Reaktionsvorgang zwischen den Ca··-Ionen und dem Sauerstoff der Si-O-Schichtebene unter Bildung von nicht mehr hydratisierbaren Brückenstellungen O-Ca-O zurückzuführen.

Für die Alkalibentonite, z. B. Na·-Bentonit, müssen sich diese beiden Alterungsmöglichkeiten ganz anders auswirken: Die Aufnahme von CO_2 führt zu einem Na_2CO_3-Gehalt, dessen Löslichkeit und dessen hydrolytische Spaltbarkeit immer wieder jungen, quellungsaktiven Na·-Bentonit erzeugt. Auch die chemische Alterung, die zur teilweisen Bildung von natriumsilikatähnlichen Partien führt, kann sich nicht im Sinne einer Quellungsverminderung äußern, denn die leichte Hydrolysierbarkeit solcher innerkristallinen Umbildungen als auch des Na·-Bentonites an sich nach

$$[\text{Bentonit}]Na_2 + 2\,HOH \rightleftarrows [\text{Bentonit}]H_2 + 2\,NaOH$$

wird infolge der Ausbildung des Gleichgewichtes stets die Anwesenheit von frischem, quellungsaktiven Na·-Bentonit veranlassen, falls überhaupt die Alkalibentonite Alterungserscheinungen zeigen.

Die Festigkeit der Kationenbelegung rückt die Bentonite in die Reihe der Alkali-Aluminium-Silikate oder wenigstens in eine Übergangsstellung zu diesen. Man wird deshalb bei den Reaktionsprodukten innerhalb der Si-O-Schichtebenen an ähnliche Verbindungstypen denken müssen, wie

[22]) E. Wedekind, Ber. **47**, 2150 (1914); E. Wedekind u. H. Rheinboldt, Ber. **52**, 1013 (1919).

[23]) A. W. Fahrenwald u. J. Newton, Eng. and Min. Inst. **138**, 1, 23 (1937); St. R. B. Cooke u. M. Digre, Mining Transact. **184**, 299 (1949).

[24]) Z. Staikoff, Z. Bodenkunde, Pflanzenernährung (N. F.) **21/22** (66/67), 581 (1940).

[25]) R. Chaminade u. G. Drousineau, Ann. Agronom. (N. S.) **6**, 677 (1936).

[26]) J. Mering, Bull. Soc. Chim. France **1949**, Nr. 3/4, 128.

sie bei den amorphen Permutiten[27]) vorliegen, die ebenfalls stark hydrolytisch spaltbar sind und vollen Basenaustausch zeigen.

Die Möglichkeit hydrolytischer Vorgänge bei Na··-Bentoniten räumen auch K. Endell, H. Fendius und U. Hofmann (l.c.) ein.

Die Vorstellungen, die wir uns von den chemischen Vorgängen machen müssen, die den Alterungsprozessen zugrunde liegen, müssen davon ausgehen, daß das adsorbierte Ca··-Ion in den Si-O-Schichten des Montmorillonitgitters nicht nur geeignete Reaktionspartner findet, sondern daß es in der Hauptsache überhaupt nur an reaktionsaktive Stellen angelagert wird[28]). Im Strukturvorschlag von C. H. Edelman und J. Ch. L. Fafejee[29]) sind solche exponierte Stellen chemischer Aktivität durch die Annahme von OH-Gruppen ohne weiteres gegeben, und danach kann die Chemosorption und die darauffolgende Alterung dem Schema (a) der Abb. 3 entsprechen. Der Vorgang selbst wäre ein Basenaustausch $Ca^{··} \rightleftarrows 2H^{·}$, denn die von Edelmann-Fafejee angenommenen OH-Gruppen sind nach G. Berger[30]) saurer Natur. Dieser Strukturvorschlag wird aber von U. Hofmann und K. Hausdorf[31]) mit Recht deshalb bestritten, weil er röntgenographisch nicht einwandfrei belegt ist.

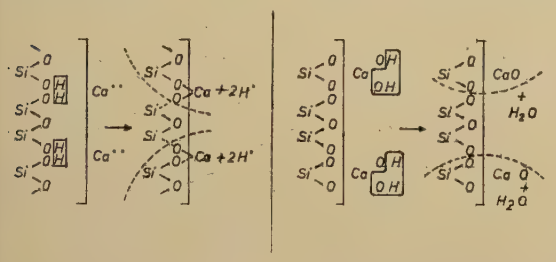


Abb. 3 Reaktionsschema der Chemosorption von Ca··-Bentoniten

Dessenungeachtet benutzen ihn aber eine Reihe von Autoren, um gewisse Reaktionen der Bentonite zu erklären, und auch R. E. Grim[32]) scheint ihm bei seiner allgemeinen Besprechung der Tonminerale den Vorzug zu geben. Die Methylierbarkeit des Montmorillonites mittels Diazomethan wird von G. Berger (l.c.) auf die Anwesenheit von OH'-Ionen in den Si-O-Schichtebenen zurückgeführt, und A. M. Bushwell und B. F. Dudenbostel[33]) glauben, daß die Fixierung von PO_4''' durch Bentonite ebenfalls mit Hilfe von OH'-Ionen vor sich geht. Diese Autoren liefern ein gewichtiges Argument in der Tatsache, daß sich bei UR-Absorptionsmessungen zweierlei H_2O-Banden zeigen, nämlich die von ungebundenem Wasser bei 2,75 μ und die von gebundenem Wasser bei 2,95 μ, und daß die ersteren einen starken Abfall erleiden, wenn dem Montmorillonit PO_4'''-Ionen angegliedert werden. Auch I. Cornet[34]) führt die Adsorption von NH_3 auf die OH'-Ionen zurück, und schon früher nahm J. de Lapparant[35]) an, daß bei der Aktivierung von Bleicherden Sauerstoffatome der Si-O-Schichtebenen durch OH-Gruppen ersetzt werden.

Für den wahrscheinlicheren Fall aber, daß in den Si-O-Schichtebenen des Montmorillonites keine OH-Gruppen vorhanden sind (U. Hofmann[36]), muß man die Annahme machen, daß die zur Chemosorption führende Aktivität auf Seiten des Adsorptivs liegt, d. h., daß nicht das Ca··-Ion allein, sondern daß $Ca(OH)_2$ als solches angelagert wird, das dann mit dem SiO_2 der Schichtebenen in Wechselwirkung treten kann. Das kann in Fortführung der oben entwickelten Vorstellungen über die Bentonit-Alterung rein chemisch im Sinne der Bildung von kalziumsilikatähnlichen Schichtpartien gedacht werden, wie es etwa Abb. 4b zum Ausdruck bringt.

Die Möglichkeit einer Anlagerung des ganzen „Hydroxyd-Moleküls" an die Tonminerale ist in der Literatur schon öfters erwogen worden. So glaubt z.B. M. Böttcher[37]), daß Kaolinit, der ja mit Alkali- und Erdalkalihydroxyden ähnliche Erscheinungen zeigt wie Bentonit, undissoziiertes Alkali adsorbiert, und auch E. v. Boguslawski[38]) führt die Erscheinungen in den Systemen Kaolin-Hydroxydlösungen auf die Adsorption von NaOH zurück. P. Given[39]) wies durch Leitfähigkeitsmessungen nach, daß $Ca(OH)_2$ durch Ton unter Bildung einer labilen Verbindung aus seinen Lösungen entfernt wird. Nach G. Keppeler und H. Schmidt[40]) beruht die Adsorption von NaOH, KOH oder $Ca(OH)_2$ an Kaolin oder Bentonit sowohl auf der Adsorption durch das Silikat selbst als auch auf Umsetzung mit den anwesenden Humusstoffen. Von E. Michael und H. Ossenberg[41]) liegen nun aber neue, spezielle Adsorp-

[27]) E. Gruner, Z. anorg. Chem. **202**, 337, 358, (1931).

[28]) Wir wollen hier von den nichtaustauschbaren Metallionen absehen, die durch Substitution von Al··· innerhalb des Schichtpaketes der Bentonite enthalten sind.

[29]) C. H. Edelman u. J. Ch. L. Fafejee, Z. Krist. **102**, 417 (1940).

[30]) G. Berger, Chem. Weekblad **38**, 42 (1941).

[31]) U. Hofmann u. K. Hausdorf, Z. Krist. **104**, 205 (1941).

[32]) R. E. Grim, J. Geol. **50**, 225 (1942).

[33]) A. M. Bushwell u. B. F. Dudenbostel, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2554 (1941).

[34]) I. Cornet, J. chem. Phys. **11**, 218 (1943).

[35]) J. de Lapparant, C. r. **204**, 937 (1937).

[36]) U. Hofmann, K. Endell u. D. Wilm, Z. Krist. **A 86**, 340 (1933); Z. angew. Chem. **47**, 539 (1934).

[37]) M. Böttcher, Sprechsaal **42**, 117ff. (1909).

[38]) E. v. Boguslawski, Koll. chem. Beih. **34**, 373 (1932).

[39]) P. Given, Diss. (Göttingen 1915).

[40]) G. Keppeler u. H. Schmidt, Sprechsaal **70**, 221ff. (1937).

[41]) E. Michael u. H. Ossenberg, Z. Pflanzenernährung, Düngung, Bodenk. **37**, 16 (1946).

tionsmessungen am Montmorillonit vor, nach denen $Ca^{\cdot\cdot}$- bzw. $Na^{\cdot}$-Ionen und OH'-Ionen in äquivalenter Menge reichlich adsorbiert werden, während eine Adsorption aus Ca-Salzlösungen nicht oder nur in sehr geringem Umfange stattfindet.

Wir müssen mit Sicherheit annehmen, daß bei der Kationenadsorption an die Tonminerale zwei verschiedene Vorgänge stattfinden: Die durch den Ladungsausgleich bewirkte Kationenadsorption an bestimmte, dafür geeignete Stellen des Montmorillonitgitters und eine sich über die ganze Oberfläche des Kristalliten erstreckende, aber ebenfalls nur an geeigneten Stellen oder Bezirken bewirkte lockerere Oberflächenadsorption.

Daß eine solche in den Systemen der Tonminerale mit Wasser stattfindet, ist allgemein bekannt; denn B. Nagelschmidt[42]) fand, daß bei der H_2O-Aufnahme nur die ersten vier H_2O-Moleküle zwischen die Schichtebenen eingelagert werden und die innerkristalline Quellung hervorrufen, während die übrigen (bis zu 15) H_2O-Molekeln von der Kristallitoberfläche festgehalten werden und die innerkristalline Quellung so gut wie nicht beeinflussen. Für organische Kationen konnte St. B. Hendricks[43]) zeigen, daß diese nicht nur durch Coulombsche Kräfte, sondern auch durch van der Waalssche Attraktionskräfte durch die Oberflächenmoleküle des Montmorillonites gebunden werden können, und auch W. F. Bradley[44]) nimmt ähnliche Bindungen zwischen den Sauerstoffatomen der Montmorillonit-Oberfläche und den Methylgruppen organischer Flüssigkeiten an. In gleichem Sinne dürften die mehrfach beschriebenen und auch röntgenographisch verfolgten Adsorptionen von Proteinen[45]), Humusstoffen[46]) und Farbstoffen[47]) an Bentonite zu verstehen sein. Einer Annahme der Adsorption von „Hydroxydmolekülen" an die Bentonitoberfläche steht damit kaum ein Hindernis entgegen.

Wendet man diese Vorstellungen auf den Alterungsprozeß an, so muß man davon ausgehen, daß zunächst das Kation angelagert und entsprechend seiner Größe und Basizität festgehalten wird. Die in der Lösung zurückbleibenden OH'-Ionen müssen dann versuchen, trotz der veränderten Ladungsverteilung das Gleichgewicht neu herzustellen, was ihnen nur dadurch gelingt, daß sie sich in unmittelbarer Nähe der adsorbierten Kationen aufhalten, ohne daß dadurch aber ein völliger Ausgleich geschaffen wäre. Bei der durch die „Substanzverwandtschaft" bedingten Reaktionsaffinität zwischen Silikatoberflächen und Hydroxyden wird ein Teil von ihnen an geeigneten Stellen der Si-O-Schichtebenen ebenfalls festgehalten werden[48]). Ein anderer Teil der OH'-Ionen aber wird versuchen, seine Kraftfeldwirkung zwischen den an den einander gegenüberliegenden Schichtebenen haftenden Kationen zu verteilen, d. h. eine „chemische Bindung" zwischen diesen herzustellen. Das Hydroxylion — man kann auch sagen das gesamte Hydroxyd — nimmt damit eine Art Brückenstellung zwischen den Schichtebenen und -paketen ein (Abb. 4 zeigt den Idealfall), wie dies etwa R. E. Grim (l. c.) für das adsorbierte Kation als solches annimmt. Solange die hochhydratisierten Ionen, z. B. das $Ca^{\cdot\cdot}$-Ion, noch ihren vollen Wasserschwarm haben, also im jüngsten Adsorptionszustande, wird die so angedeutete Bindungskraft aus räumlichen Gründen nicht zur vollen Auswirkung kommen. Die jüngsten Zustände werden also besonders quellfähig sein, und das um so stärker, je kleiner das Kation bzw. je größer sein Wasserschwarm ist, d. h. je weniger es die Schichtebenen abschirmt. $Ca^{\cdot\cdot}$- und $Mg^{\cdot\cdot}$-Bentonit sind deshalb im jüngsten Zustande quellfähiger als $Na^{\cdot}$- oder $K^{\cdot}$-Bentonit.

Diese hochhydratisierten Ionen haben aber die Tendenz, in gewissen Verbindungen auf einen niederen Hydratationsgrad zurückzugehen. Wir kennen solche Fälle mehrfach: Gefälltes $CaCO_3$-Gel, das einem Hydratationsgrad von wenigstens $[Ca(H_2O)_6]CO_3$ entspricht, geht freiwillig in $CaCO_3 \cdot H_2O$ bzw. in die wasserfreie Form des

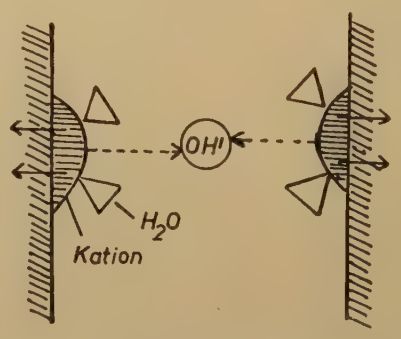


Abb. 4 „Brückenstellung" des Hydroxydes

[42]) B. Nagelschmidt, Z. Krist. **93**, 481 (1936).
[43]) St. B. Hendricks, J. phys. Chem. **45**, 65 (1941).
[44]) W. F. Bradley, J. Amer. chem. Soc. **67**, 975 (1945).
[45]) L. E. Ensminger u. J. E. Gieseking, Soil Sci. **48**, 467 (1939); **51**, 125 (1941); L. E. Ensminger, Soil Sci. **54**, 191 (1942).
[46]) E. Jung, Z. Bodenkunde u. Pflanzenernährung **32**, 325 (1943).
[47]) z. B. V. L. Bogazza, Am. Mineralogist **29**, 235 (1944).
[48]) E. Michael u. H. Ossenberg (l. c.) glauben, daß die Bentonitoberfläche stets $H^{\cdot}$-Ionen enthält, die die Bindung von OH'-Ionen veranlassen.
[49]) O. E. Radczewski, H. O. Müller u. W. Eitel, C. Min. A **1940**, 8; F. Heide, C. Min. **1924**, 641.

Vaterites über[49]), und bei den den Aluminium-Hydrosilikaten verwandten Alkali-Aluminium-Hydrosilikaten vom Typus der Permutite wurde von E. Gruner und E. Hirsch[50]) der Übergang

$$[\text{Permutit}][Ca(H_2O)_6] \rightarrow [\text{Permutit}][Ca(H_2O)_2] + 4H_2O$$

beobachtet. Da E. G. Rios u. J. L. M. Vivaldi[51]) in erdalkaligesättigten Kaolinen und Bentoniten die Existenz von Hexahydrato-Kationen nachgewiesen haben, können wir auch bei den Bentoniten mit gutem Grund eine Dehydratation des $[Ca(H_2O)_6]^{\cdot\cdot}$-Ions in ein wasserärmeres oder gar wasserfreies Ion $[Ca(H_2O)_{6-x}]^{\cdot\cdot}$ annehmen, wobei x eine Zahl zwischen 1 und 6 ist, falls die äußeren Bedingungen dafür gegeben sind. Die Folge davon ist eine Annäherung der Schichtpakete, d. h. eine verminderte Quellung. Die Bedingungen dafür sind bereits gegeben, wenn das System „ausgetrocknet" ist. In dem Maße also, wie die Dehydratation des $Ca^{\cdot\cdot}$-Ions fortschreitet, wird auch die Bindungskraft stärker, die das zwischen zwei adsorbierten $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen zurückgelassene OH'-Ion auf diese beiden, an den Si-O-Schichtebenen haftenden $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen ausübt. Ein zweiwertiges Kation wird dabei stärker auf die Wirkung der OH'-Ionen ansprechen als ein einwertiges, und so wird mit zunehmender Dehydratation (Alterung) durch Vermittlung der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen eine festere Bindung zwischen den Si-O-Schichtebenen geschaffen als durch Vermittlung der $Na^{\cdot}$-Ionen, die sich beim Ladungsausgleich energetisch fast vollständig verausgabt haben, weil der Ladungsausgleich $Al^{\cdot\cdot\cdot}$—$Mg^{\cdot\cdot}$ nur eben eine Ladung beansprucht.

Bei der Wiederwässerung muß es sich darum handeln, diese Bindungskräfte zu überwinden, was natürlich den umgekehrten Kraftaufwand erfordert: Es wird deshalb die Quellung bei einem gealterten $Na^{\cdot}$-Bentonit eher möglich sein als bei einem gealterten $Ca^{\cdot\cdot}$-Bentonit, was auch wirklich den Tatsachen entspricht.

Die Anwendung dieser Vorstellungen auf das System Bentonit-Hydroxydlösung ist um so mehr gerechtfertigt, als nicht nur E. Michael und H. Ossenberg (l. c.) bewiesen, daß die Adsorption aus Hydroxydlösungen ungleich stärker erfolgt als aus Salzlösungen und daß Montmorillonit sowohl das Kation als auch das OH'-Ion aufnimmt, sondern ganz besonders auch dadurch, daß W. Noll[52]) feststellte, daß die hydrothermale Bildung von Montmorillonit nur in alkalischen Lösungen bei Gegenwart von $K^{\cdot}$- bzw. $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen stattfindet. Die Übereinstimmung der theoretischen Voraussetzungen und der tatsächlichen Verhältnisse ist also äußerst weitgehend.

Die soeben entwickelten Vorstellungen werden auch durch den Versuch bestätigt: Befreit man frisch durch Einwirkung von $Ca(OH)_2$-Lösung auf $Na^{\cdot}$-Bentonit bereiteten $Ca^{\cdot\cdot}$-Bentonit durch Dekantieren vom überschüssigen $Ca(OH)_2$ und trocknet den gewonnenen $Ca^{\cdot\cdot}$-Bentonit 24 Std. lang bei 110°, so zeigt er nach dem erneuten Anmachen mit Wasser bei weitem nicht das gleiche Quellvermögen wie der frische $Ca^{\cdot\cdot}$-Bentonit. Bei $Na^{\cdot}$-Bentonit ist dagegen der Unterschied zwischen frischem und gealtertem Zustande ganz wesentlich geringer (Tabelle 7).

Tabelle 7

Quellungsverhalten von frischen und gealterten Bentoniten

	Wyoming-Bentonit ($Na^{\cdot}$) Konsistenzzahl mit NaOH, molar		Wyoming-Bentonit (Ca) Konsistenzzahl mit $Ca(OH)_2$, molar	
	0,02	0,05	0,02	0,05
frisch dargestellt	1,2	3,3	1,5	0,5
gealtert durch Trocknen bei 110°	1,5	3,6	2,5	2,0

Die Möglichkeit, den Alterungsprozeß durch die Adsorption von $Ca^{\cdot\cdot}$- und von OH'-Ionen an die Si-O-Schichtebenen des Bentonites zu erklären, läßt zur Zeit keinen zwingenden Grund zu, den röntgenographisch gut fundierten Strukturvorschlag von U. Hofmann (l. c.) zugunsten des strukturell komplizierteren und röntgenographisch nicht eindeutig belegten Vorschlages von C. H. Edelman und J. Ch. L. Fafejee (l. c.) aufzugeben.

4. Schluß

Die Chemie der Aluminium-Hydrosilikate ist kein in sich abgeschlossenes Gebiet. Sie zeigt rein aluminiumhydrosilikatisches Verhalten nur bei den kationenfreien Grenzzusammensetzungen, von denen aber als Mineral höchstens eine, Pyrophyllit ($Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 \cdot H_2O$), verwirklicht ist[53]). Als präparativ erstellte Substanzen schließen sich ihm die reinen, durch Säurebehandlung und Dialyse gewonnenen Wasserstoffderivate an, d. h. $H^{\cdot}$-Kaolinit, $H^{\cdot}$-Montmorillonit usw. Die andere Grenzzusammensetzung dieser Stoffgruppe wird durch die definierten Alkali-Aluminiumhydrosilikate gegeben, wie sie in den kristallisierten Zeolithen und den amorphen Permutiten vorliegen. Zwischen diesen beiden Extremen liegen die Tonminerale, insbesondere die Minerale Kaolinit und Montmorillonit mit ihren kationenhaltigen

[50]) E. Gruner u. E. Hirsch, Z. anorg. Chem. **204**, 321 (1932).

[51]) E. G. Rios u. J. L. M. Vivaldi, Ann. Real. Espan. Fis. Quim. **45 B**, 291 (1949).

[52]) W. Noll, N. Jahrb. Min. A **70**, 65 (1936); Die Chemie **57**, 90 (1944).

[53]) Über die Zusammenhänge zwischen Pyrophyllit und Montmorillonit s. E. Gruner, Ber. Deutsche Keram. Ges. **27**, 81 (1950).

Abarten. Dabei scheint der letztere mehr auf die Seite der Alkali-Aluminium-Hydrosilikate, der Kaolinit aber infolge seiner geringen Neigung, Kationen zu adsorbieren, mehr zu den Aluminiumhydrosilikaten zu neigen.

Wir glauben, daß infolge dieser Zwischenstellung der Bentonite die Notwendigkeit vorliegt, zu ihrer weiteren Erforschung die einseitige Betrachtung als extreme Aluminiumhydrosilikate aufzugeben. Nur so wird es deutlich, daß die Erklärungsversuche der Quellungs- und Basenaustauschvorgänge beim Bentonit, die von so vielerlei Faktoren beeinflußt werden, mit der sicherlich viel zu einfachen Dissoziationstheorie nicht ausreichen, um all die verwickelten und scheinbar sich widersprechenden Erscheinungen zu deuten. Wir haben versucht, ein anderes Bild von diesen Dingen zu entwerfen, das den Tatsachen gerechter wird, ohne daß es aber Anspruch auf Vollständigkeit und Exaktheit in allen den möglichen Situationen beanspruchen könnte, das aber sicherlich ausbaufähig und als Arbeitshypothese zu dienen imstande ist.

5. Zusammenfassung

Die bekannte Tatsache, daß mineralische Na··-Bentonite stark quellbar sind, während mineralische Ca···-Bentonite ein viel schwächeres Quellungsvermögen aufweisen, wird bisher mit der stärkeren elektrolytischen Dissoziation des ersteren gegenüber der schwächeren des letzteren und mit der verschiedenen Hydratation der entsprechenden Kationen erklärt. Während der Hydratation ohne Zweifel eine grundlegende Rolle zukommt, gibt es aber eine Reihe von Erscheinungen, die mit der Annahme eines überwiegenden Einflusses der Dissoziation beim Zustandekommen der Quellung der Bentonite nicht vereinbar sind. Das ist vor allem die Tatsache, daß Bentonitsalze beliebiger Kationenbelegung mit Salzlösungen keine viskosen bzw. plastischen Schlicker zu bilden vermögen, während sie mit Hydroxydlösungen dies tun. Es sollte weiterhin die Dissoziation und damit die Quellung mit zunehmender Hydroxydkonzentration abnehmen, was ebenfalls nicht durchweg der Fall ist, und darüber hinaus gibt es Hydroxydkonzentrationen, in denen sogar Ca···- oder Mg···-Bentonitschlicker quellbarer sind als Na··-Bentonitschlicker. Es wird gezeigt, daß zwischen Bentonitsalzen jüngsten Entstehungszustandes und natürlichen, gealterten Bentoniten starke Quellungsunterschiede bestehen und daß nur der natürliche, also gealterte Ca···-Bentonit ein schwacher Queller ist. Unter Bezug auf frühere Versuchsergebnisse und auf in der Literatur geäußerte Vorstellungen wird versucht, den überragenden Anteil der Dissoziation im wesentlichen auszuschalten und mit Begriffen zu arbeiten, die den äußerst verwickelten Erscheinungen gerechter werden. Vor allem werden dazu die Begriffe der „Abschirmung" der Schichtebenen durch die adsorbierten Kationen und der „Alterung" der Bentonit-Chemosorptionsprodukte verwendet. Bei der Abschirmung regeln Größe und Basizität der adsorbierten Kationen und die dadurch bedingte Flächenbedeckung und Haftfähigkeit die Bildung einer hydratisierten Oberfläche, d. h. die Hydratisierung der Si-O-Schichtebenen; bei der Alterung greifen fortschreitende Chemosorption und hydrolytische Vorgänge in den Wasserhaushalt der Bentonite ein. Die Frage, woher die zu dieser Reaktion notwendigen Hydroxylionen stammen, läßt sich dahin entscheiden, daß nicht die Kationen allein, sondern auch die Hydroxylionen, also das „undissoziierte Hydroxyd" zur Anlagerung gelangt, und daß es nicht notwendig ist, die zur Zeit geltenden Anschauungen über die Struktur der Bentonite, bei denen OH'-Ionen in den Si-O-Schichtebenen nicht vorgesehen sind, zugunsten solcher zu ändern, die OH'-Ionen in den Schichtebenen annehmen. Weiterhin wird gezeigt, daß die Bentonite bezüglich ihres chemischen Verhaltens eine Mittelstellung zwischen definierten Alkali (Erdalkali)-Aluminiumhydrosilikaten und reinen Aluminiumhydrosilikaten einnehmen.

Wir sprechen den Herren Dr. J. Semler (München) und Direktor H. Basler (Leutkirch) für die Förderung dieser Arbeit unseren verbindlichsten Dank aus.

Aus dem Rhein.-Westf. Institut für Übermikroskopie, Düsseldorf

Ein magnetostatisches Elektronenschattenmikroskop als Elektronenbeugungsapparatur

Von Bodo v. Borries

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Juli 1950)

Wenn man beim Elektronenmikroskop zur Erzeugung der magnetischen Spannung an den Polschuhen einer Elektronenlinse einen Permanentmagneten verwendet[1]), so ist es zweckmäßig[2]), von diesem aus dann gleich auch noch eine zweite Linse zu erregen. Man kann dabei die Objektkammer mit Kreuztisch sowie das Objektiv und das Pro-

[1]) B. v. Borries, E. Ruska, H. O. Müller und J. Krumm, Naturwiss. **28**, 350 (1940).

[2]) B. v. Borries, Die Übermikroskopie, 104 (Berlin 1949).

jektiv mit dem zwischen beiden angeordneten Magneten zu einer mechanisch-optischen Einheit zusammenfassen. Durchfällt der Elektronenstrahl diese Einheit in der Richtung Objekt-Objektiv-Projektiv, so hat man das normale Elektronenmikroskop (vgl. Abb. 1). Schickt man aber den Strahl in entgegengesetzter Richtung durch das gleiche System, so wirkt die im „Mikroskop-Fall" als Projektiv benutzte Linse nunmehr als Vorlinse, durch welche die Elektronenquelle verkleinert wird. Das Objektiv erzeugt dann durch nochmalige Verkleinerung in unmittelbarer Nähe des Objekts eine sehr scharfe Bündelung der Elektronen, so daß man den bekannten Strahlengang des Elektronenschattenmikroskops[3]) erhält (vgl. Abb. 1). Aus diesem kann man einen stetigen Übergang zu einer Elektronenbeugungskamera erzielen, wenn man die Brechkraft des Objektivs allmählich so schwächt, daß es das von der Vorlinse erzeugte Bild der Strahlquelle in die Endbildebene abbildet[4]). Bei einem magnetostatischen System ist die Regelung der beide Spalte erreicht man, daß die Strahl-Brechkraft in so weiten Grenzen schwierig. Es bietet sich hier aber die Möglichkeit, die magnetische Spannung, die beim Schattenmikroskop voll an dem objektnahen Spalt des Objektivs lag, allmählich teilweise auf einen zweiten, objektabgewandten Spalt dieser Linsenanordnung zu verlagern. Bei geeigneter Dimensionierung der beiden Spalte und ihres Abstandes und bei geeigneter Verteilung der magnetischen Spannung auf quelle von dem objektabgewandten Spalt im Zwischenraum zwischen beiden Spalten abgebildet wird und daß dieses sehr kleine Bild dann vom objektnahen Spalt in die Endbildebene abgebildet wird (vgl. Abb. 1). Die Anordnung wirkt also wie eine in Objektnähe angeordnete Beugungslinse und stellt eine Elektronenbeugungskamera dar. Die Aufteilung der magnetischen Spannung von dem einzigen Objektivspalt auf zwei hintereinanderliegende Spalte kann man leicht durch achsiale Verschiebung von Polschuhteilen erreichen.

Arbeitet man mit elektrostatischen Linsen, deren Brechkraft sich ebenso wie die der magnetostatischen Linsen nicht leicht in weiten Grenzen regeln läßt, so kann man in Objektivnähe eine zweite Linse anordnen, die man zur Erzeugung von Beugungsbildern einschaltet und zur Erzeugung von Schattenbildern ausschaltet. Ein kontinuierlicher Übergang aus dem Schattenbild in das Beugungsbild ist hier aber wohl nicht so einfach möglich.

Vorteile dieser Beugungsanordnung sind:

1. Es ist keine zweite Objektkammer mit Kreuztisch notwendig, weil das Objekt relativ zum Linsensystem in seiner Lage verbleibt.
2. Zwischen Objekt und Beugungsbild befindet sich keine Linse, wodurch unverzerrte Beugungsbilder erhalten werden.
3. Der Beugungskegel kann bis zu verhältnismäßig großen Winkeln ausgenutzt werden, so daß auch sehr kleine Ebenenabstände noch erfaßt werden.
4. Die Ringe sind sehr scharf, da bei der dreifachen Abbildung der Strahlquelle in die Bildebene keine wesentlichen Unschärfen durch Öffnungsfehler der Linsen auftreten.

Abb. 2 zeigt Aufnahmen, die mit einem früher beschriebenen[5]) magnetostatischen Doppelsystem bei stetigem Übergang vom Schattenbild zum Beugungsbild erhalten wurden. Die fünffache Vergrößerung (Abb. 2g) des scharf eingestellten Beugungsdiagramms Abb. 2f weist bei etwa $d = 0{,}79$ Å ($\frac{D}{2} = 139$ mm) zwei benachbarte Reflexe auf, die um etwa 0,8 mm voneinander entfernt sind; dem entspricht eine Auflösung von $\Delta d = 0{,}0045$ Å, also etwa $^1/_2\,^0/_{00}$ der Gitterkonstanten des $\gamma - Al_2O_3$ (8,06 Å).

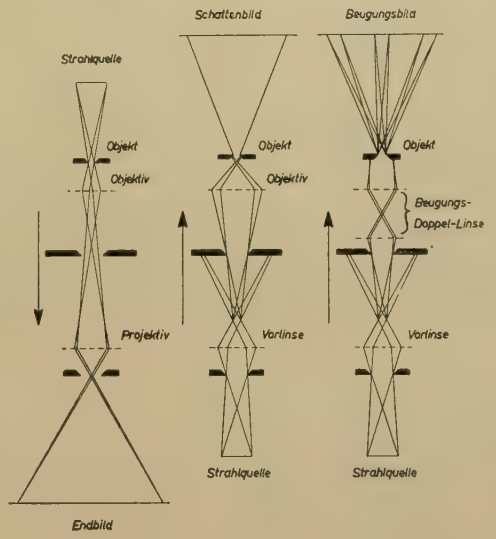


Abb. 1 Schematische Strahlengänge

[3]) H. Börsch, Z. techn. Phys. **20**, 346 (1939).
[4]) J. Hillier and R. F. Baker, J. Appl. Phys. **17**, 12 (1946).
[5]) B. v. Borries, Kolloid-Z. **114**, 164 (1949).

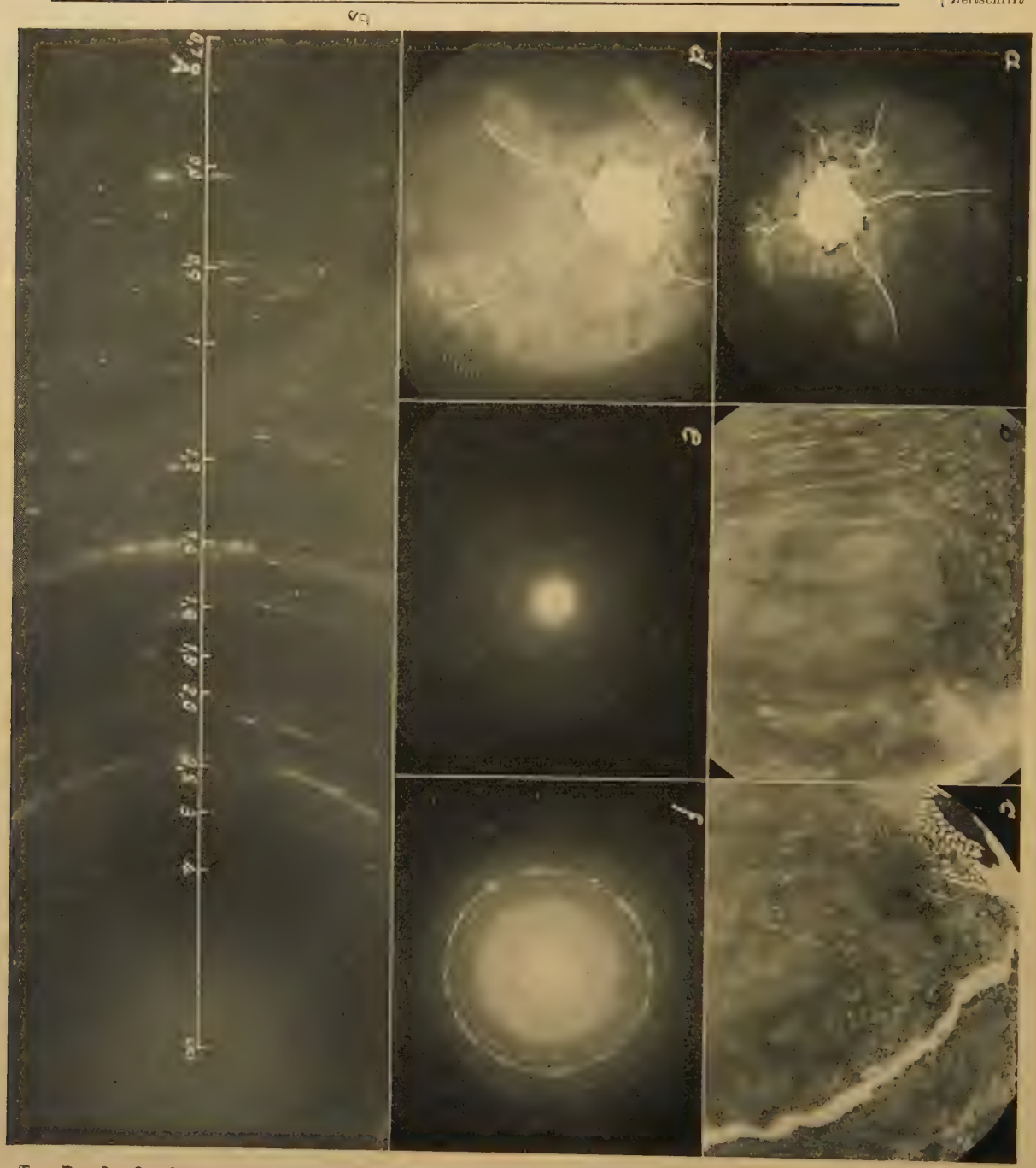


Abb. 2. Elektronenschattenbilder und Elektronenbeugungsbilder

Objekt: Aluminiumoxydschicht, aus Al_2O_3 durch Elektronenbestrahlung teilweise in α-Al_2O_3 umgewandelt

Strahlspannung: U = 42 kV

a) 3380/50 Strahlquelle zwischen Objektiv und Objekt abgebildet Abbildung 400 : 1

b) 3381/50 Strahlquelle auf dem Objekt abgebildet

c) 3379/50 Strahlquelle zwischen Objektiv und Endbildebene abgebildet — Abbildung 3750 : 1

d) 3378/50 Abbildung 515 : 1

e) 3383/50 Abbildung 45 : 1

f) 3377/50 Strahlquelle auf Endbildebene abgebildet

g) 3377/50 wie f), aber fünffach nachvergrößert

Bildet man das optische System eines Elektronenmikroskops so aus, daß es relativ zum Elektronenstrahl ohne großen Arbeitsaufwand umgedreht werden kann, und sieht man durch axiale Polschuhverschiebung eine Regelbarkeit beider Linsen vor, so kann man nach dem permanentmagnetischen Prinzip nicht nur ein Hochleistungs-Mikroskop, sondern gleichzeitig auch eine gute Elektronenbeugungs-Apparatur bauen.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Hauptlaboratorium der Schering A. G. Berlin (Leiter: K. Junkmann)

Versuche über einen Tropfen-Ausbreitungstest zur Charakterisierung von Benetzungserscheinungen

Von W. Neudert (Berlin-Grunewald) (Eingegangen am 22. Juli 1950)

Die objektive Messung der Benetzbarkeit einer festen Fläche durch eine Flüssigkeit hat eine erhebliche praktische Bedeutung, und dementsprechend ist die Zahl der vorgeschlagenen Methoden groß. Sie nehmen nahezu alle das Kräftegleichgewicht der Grenzflächenspannungen in der Grenzkante fest/flüssig/Gas (meist Luft) gemäß der Beziehung:

$$\sigma_{SG} - \sigma_{SF} = \sigma_{FG} \cdot \cos\delta = \beta$$

σ_{SG} = Grenzflächensp. fest/Gas
σ_{SF} = Grenzflächensp. fest/flüssig
σ_{FG} = Grenzflächensp. flüssig/Gas
δ = Randwinkel
β = Benetzungsspannung, Ausbreitungsspannung, Haftdruck, Haftspannung usw.

zur Grundlage. In dieser Gleichung sind σ_{FG} und δ (sog. Randwinkel) durch direkte Messung erfaßbar. Eine umfangreiche Literatur gibt über die sehr mannigfaltig abgewandelten Methoden besonders der Randwinkelmessung Aufschluß. β bzw. δ werden als Wert für die Benetzungsverhältnisse eines gegebenen Systems angesehen, wobei δ eine Materialkonstante sein soll.

Die Ausbildung des Gleichgewichts, also des Randwinkels, wird jedoch stark durch störende Nebeneinflüsse, wie Hysteresiserscheinungen, bes. in Verbindung mit resistenten Gas(Luft)-Adsorptionen an der festen Grenzfläche, wechselnden Potentialen in der Grenzphase, Unregelmäßigkeiten der festen Oberfläche usw. beeinflußt. Eingehende Untersuchungen, besonders in der Flotationstechnik haben gezeigt, daß die Ergebnisse der Randwinkelmessung in vielen Fällen keine durchsichtigen Zusammenhänge mit den praktischen Erfahrungen bei den Benetzungsvorgängen zeigen. Zumindest sind die Randwinkelmessungen allein nicht ohne Vorsicht anzuwenden.

In vorliegender Arbeit wurde daher, den praktischen Benetzungsvorgang nachahmend, die Ausbreitung eines Flüssigkeitstropfens in Abhängigkeit von seinem Volumen (bzw. Gewicht) auf einer definierten Fläche eines festen Stoffes, dessen Benetzbarkeit interessiert, untersucht.

Zum Studium wurde zunächst das System Wasser/Glas gewählt. Die Apparatur bestand aus einer Mikrobürette, aus der stufenweise eine bestimmte Menge des Wassers auf eine Spiegelglasplatte aus geringer Höhe aufgebracht wurde. Die Platte lag in einem Rahmen mit 3 Stellschrauben zwecks bequemer Nivellierung. Unter dem Glas lag ein Meßblatt mit konzentrischen Kreisen von 2, 4, 6 ... bis 60 mm Durchmesser, mit dessen Hilfe der jeweilige Radius des Tropfens gemessen werden konnte.

Die vorläufigen Versuche auf Reproduzierbarkeit der Methode verliefen zufriedenstellend.

1. Der Tropfen breitet sich bei horizontaler Aufstellung der Platte bis zu einem Durchmesser von ca. 40—50 mm kreisförmig aus.

Zeigt die Tropfenform bei den größten Durchmessern gelegentlich geringfügige elliptische Verzerrungen, so läßt sich mit Hilfe des Meßblattes immer der mittlere Durchmesser mit genügender Genauigkeit bestimmen.

2. Die Methode ist bereits mit weniger gut definierten Oberflächen wie Fensterglas reproduzierbar. Spiegelglas genügt vollkommen, polierte Flächen brachten keinen weiteren sichtbaren Fortschritt.

3. Jedem Volumen(Gewicht) der Flüssigkeit ist unter definierten Bedingungen ein bestimmter Radius zugeordnet. Dieser Wert ist in ausreichender Genauigkeit reproduzierbar, unabhängig davon ob das betreffende Volumen auf einmal auf die Platte aufgebracht wurde oder in kleinen Anteilen, z. B. zu je 2 ccm.

Wenn in einem Diagramm zu dem jeweiligen Volumen (bzw. Gewicht) auf der Abszisse der zugehörige Radius des Tropfens als Ordinate aufgetragen wird, so erhält man eine der Freundlichschen Adsorptionsdisotherme ähnliche Kurve. Diese hat je nach der Benetzbarkeit der festen Unterlage, bzw. gemäß der Netzkraft der Lösung eine charakteristische Form.

Die Kurvenform läßt sich bei den bisherigen Versuchen durch eine Näherungsformel

$$R = A \cdot v^B - Cv$$

R ... Radius des Tropfens
v ... das zugehörige Tropfenvolumen (bei Wasser $\varrho = 1$) bzw. Tropfengewicht (wenn $\varrho \gtrless 1$).
A, B, C ... Konstanten, durch welche die Benetzbarkeit charakterisiert wird,

beschreiben, die formal der Freundlichschen Adsorptionsdisotherme gleicht und zusätzlich ein Korrektionsglied hat (—Cv). Hiermit lassen sich zunächst bei Vergleichsversuchen jedem Benetzungsvorgang drei Zahlen (die Konstanten) zuordnen. Die Bewertung dieser Zahlen mit Rücksicht auf die Benetzungserscheinungen in der Praxis müssen erst durch Anwendung erprobt werden.

Diese Methode ließe sich demnach unter gegebenen Umständen benutzen:

1. **Zum Vergleich der Netzkraft von Netzmitteln,** wenn man für eine Glasplatte mit reinstem Wasser eine Eichkurve aufnimmt und dann diese mit solchen Kurven (bzw. ihren Konstanten) vergleicht, die man mit verschieden konzentrierten wäßrigen Netzmittellösungen bei der gleichen Glasplatte erzielt.

Orientierende Versuche mit einigen Netzmitteln ergaben markante Unterschiede in den Kurvenbildern und den sie charakterisierenden Konstanten, wobei sich vorläufig die Konzentration 1 : 100 (es waren Präparate verwendet worden, die keine besonders gute Netzkraft in der Praxis aufwiesen) und Volumbereiche 0.4—1.0 ccm als besonders günstig erwiesen.

2. **Zur Messung der Benetzungsverhältnisse** an einem interessierenden System, wobei dann an-

stelle der Glasplatte eine Platte aus dem betr. Stoff, der die feste Phase des Systems sein soll, verwendet wird. Wenn das Material undurchsichtig ist (z. B. Metall, Kunststoff etc.), wird eine Meßplatte aus Glas verwendet, welche auf den Rahmen im entsprechenden Abstand über den Tropfen aufgelegt wird und die Durchmesserbestimmung von oben gestattet. Die konzentrischen Ringe sind auf beiden Flächen der Platte genau übereinander angeordnet, so daß ein parallaxe-freies Ablesen möglich ist.

Die gefundenen Werte können z. B. auf diejenigen des Systems Wasser/Glas bezogen werden.

Die Methode wird zurzeit in dieser Richtung noch weiter ausgebaut und verfeinert bzw. an praktisch interessierenden Systemen erprobt. Apparativ wird noch besonders das Problem der Konstanthaltung einer definierten Temperatur bearbeitet.

Der bisherige Stand der Versuche läßt den „Tropfen-Ausbreitungstest" als eine zusätzliche Methodik zur objektiven Beurteilung der Benetzungsverhältnisse geeignet erscheinen.

Bemerkungen zur Kavitation

Von R. Auerbach (Neumünster/Holst.) (Eingegangen am 31. Juli 1950)

Die Phänomenologie dieser Erscheinung — zuerst und seit langem an Schiffsschrauben bekannt — wurde von O. Reynolds[1]) geklärt. Er ließ Wasser durch ein Glasrohr strömen, dessen Querschnitt an einer Stelle venturiartig verengt ist. Dort entsteht durch die Strömung ein Unterdruck (Bernoullisches Gesetz). Steigert man die Geschwindigkeit des Wassers und damit den kinetischen Unterdruck so weit, bis der Dampfdruck des Wassers unterschritten ist, so zerreißt die Flüssigkeit, und es treten Blasen von dampfförmigem Wasser auf. In einiger Entfernung vom Entstehungsort der Kavitation bricht dieses stationäre disperse System schlagartig unter Rückbildung der homogenen flüssigen Phase in sich zusammen. Einem Kondensationsvorgang folgt also zeitlich und räumlich ein Dissolutionsvorgang. Die treibende Kraft für letzteren ist u. a. der mit steigendem Dispersitätsgrad bis zur Größe des Binnendruckes anwachsende Kapillardruck. Die Heftigkeit dieses Vorganges kann zu erheblichen Materialzerstörungen Anlaß geben.[2])

Man könnte diesen Vorgang als „Implosion" bezeichnen, ein Begriff, der 1918 von Brieger und Schimank als Gegenstück zur Explosion für das plötzliche Verschwinden von Gasen eingeführt wurde.

Abgesehen von Strömungsanordnungen gestatten auch Schall- und Ultraschallsender beim Überschreiten einer bestimmten — von der Frequenz abhängigen — Amplitude die Erzeugung von Kavitation.

Im Zeitlupentempo sieht man diesen Vorgang sich abspielen, wenn man einen Glasstab in einem Reagensglas bewegt, in welchem sich eine hochviskose Kolophonium-Öl-Mischung befindet.

Enthält die der Kavitation unterworfene Flüssigkeit molekular gelöste Gase, so werden diese dabei entbunden, da ihre Löslichkeit mit sinkendem Druck abnimmt (Henrysches Gesetz). Das geschieht bereits unter Strömungsverhältnissen, unter denen Kavitation der gasfreien Flüssigkeit noch nicht eintreten würde.

Auch disperse Gase beeinflussen diesen Vorgang. In diesen Fällen kann man streng genommen überhaupt nicht mehr von einer Hohlraumbildung sprechen, denn die Hohlräume sind in der Flüssigkeit bereits vorgebildet. Liegen diese in besonders hohem Dispersitätsgrad vor, so zeigt sich dennoch äußerlich das Bild einer Kavitation, obgleich früher d. h. bei geringeren Strömungsgeschwindigkeiten sichtbar werdend. Die hochdispersen Gase wirken hier ähnlich wie bei Entgasungsvorgängen als „Keime".

Abgesehen von dem Einfluß auf den Kavitationsbeginn äußert sich ein Gasgehalt auch bei der Rückbildung des homogenen Zustandes, insofern dieser nicht mit so harten Schlägen wie bei gasfreien Flüssigkeiten erfolgt. Die kavitierte Flüssigkeit bleibt mehr oder weniger lange trüb und zeigt einen Tyndall-Effekt. M. a. W. die Dissolutions-Geschwindigkeit der Gase ist geringer, als ihre Entbindungs-Geschwindigkeit war. Durch Zusatz geeigneter Emulgiermittel kann man sogar verhältnismäßig stabile hochdisperse Lufthydrosole aus der im Wasser gelösten Luft erzeugen, die viele Minuten opaleszent bleiben, dann aber wieder optisch klar werden, jedoch nicht infolge Aufrahmens der dispersen Phase, sondern durch Dissolution derselben.[3])

Wie bei anderen Kondensationsverfahren sind auch in vorliegendem Falle oberflächenaktive Stoffe von großem Einfluß. Sie stabilisieren nicht nur, wie oben angeführt, das entstandene disperse System, sondern sie fördern auch das Einsetzen der Kavitation. Dabei ist ihre Wirkung schon in kleinsten Konzentrationen festzustellen. Sehr aktive Stoffe wie z. B. die sulfonierten Fettalkohole machen sich beim Eintritt der Kavitation z. B. eines Unterwasserschallsenders bei 15 kH bereits in Konzentrationen von 10^{-4}...10^{-5} % und bei der Stabilisierung in Strömungsanordnungen (Länge der trüben Zone) sogar schon in Konzentrationen von 10^{-5}...10^{-6} % bemerkbar. Damit dürften Kavitationsanordnungen den empfindlichsten Nachweis für Kapillaraktivität darstellen.

Auch Benetzungsvorgänge sind von Einfluß. Bestimmt man z. B. den Einsatz der Kavitation von Wasser einmal in einem benetzten Venturi aus Glas, das andere Mal im gleichen aber innen paraffinierten Venturi, so findet man im letzteren Falle ein früheres Einsetzen der Kavitation, da die nicht benetzende Paraffin-Oberfläche das Ablösen des Flüssigkeitsstrahles unter Hohlraumbildung begünstigt.

Kavitation ist mit der Erzeugung hochfrequenter akustischer Schwingungen verbunden, die ein breites Frequenzband durchlaufen. Sie kann als Verfahrenstechnik zum Mischen, Emulgieren, Entgasen etc. angewandt werden und dabei bis zu einem gewissen Grade entsprechende Ultraschall-Anordnungen ersetzen.

[1]) O. Reynolds, Papers on mechanical and physical subjects **2**, 578 (1901).

[2]) H. Nowotny, Werkstoffzerstörung durch Kavitation (Berlin 1942).

[3]) R. Auerbach, Z. techn. Phys. **19**, 561 (1938); Die chemische Technik **15**, 107 (1942).

Aus dem Chemischen und dem Mineralogischen Institut der Universität Heidelberg

Kleinwinkelinterferenzen (Langperioden) bei Polyurethanfäden

Von H. Zahn und K. Kohler

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 5. August 1950)

„Die von O. Bayer[1][2]) entdeckte Diisozyanat-Polyadditions-Methode führte u. a. auch zur Synthese linearer Polyurethane, um deren Bearbeitung sich Heinrich Rinke besonders verdient gemacht hat. Als technisch wichtiges Produkt hat sich wegen seiner speziellen Eigenschaften und auch der günstigen Rohstoffbasis das Polyurethan aus 1,6-Hexamethylendiisozyanat + 1,4-Butylenglykol herausgeschält. Es wurde bereits zu Ende des Krieges unter der Bezeichnung Perlon U für Faserzwecke mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 8000 und für Spritzgußzwecke als Igamid U mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 10—12000 hergestellt."

In der angezogenen Arbeit[2]) sind auch Röntgenaufnahmen von Perlon U-Fasern reproduziert, die den kristallinen Charakter der Faser und eine Orientierung der Kristallite in Faserrichtung beweisen. Die Abhängigkeit in der Ausbildung der Röntgen-Interferenzen vom Streckungsgrad, der Temperatur usw. wurde von Brenschede[3]) eingehend untersucht. Eine Bestimmung der Kristallstruktur von Perlon U war jedoch unseres Wissens bisher nicht durchgeführt worden.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Otto Bayer (Bayerwerke, Leverkusen) verdanken wir die Anregung zu einer eingehenden Analyse der Feinstruktur der Polyurethanfaser, die in der Röntgenabteilung des Mineralogisch-Petrographischen Institutes der Universität Heidelberg in Zusammenarbeit mit Herrn Professor Dr. Werner Borchert begonnen wurde. Es gelang Borchert mit den Verfassern, die Einheitszelle von bei 150° getemperten Perlon U-Fäden (Durchmesser 0,25 mm) aufzuklären, worüber an anderer Stelle ausführlich berichtet wird.

Diese Borsten liefern nun außer den intramizellaren Weitwinkelinterferenzen noch Kleinwinkelinterferenzen. Wir röntgenographierten parallele Bündel aus 3 Borsten in der Kleinwinkelkammer nach Kratky[4]) mit Cu K_α-Strahlung (Ni-Filter) bei 20 mA und 35 kV. Die Kammer besitzt 2 Schlitzblenden, von denen die erste eine Spaltbreite von 0,5 mm, die zweite von 0,25 mm aufweist, der Abstand Präparat-Film betrug 65 mm. Es konnten bei dieser Anordnung Netzebenenabstände bis 150 Å bei einer Belichtungsdauer von 1,5 Stunden erfaßt werden.

In der Abbildung ist das Kleinwinkelröntgenogramm einer unbehandelten, nicht getemperten Borste aus Perlon U wiedergegeben (Faserrichtung senkrecht zur Schlitzblende). Man erkennt eine intensive und scharfe Kleinwinkelinterferenz in unmittelbarer Nähe des ausgeblendeten, flachen Röntgenstrahlbündels. Der entsprechende Netzebenenabstand wurde nach photometrischer Vermessung der Interferenz zu 77 Å berechnet. Diese Langperiode in Faserrichtung ist unabhängig von der intramizellaren Periode in Richtung der c-Achse der Kristallite, die von Borchert und den Verfassern[5]) zu 19,5 Å bestimmt wurde. Dagegen hängt die Langperiode erheblich von der Vorgeschichte der Faser ab, indem sie besonders nach Erhitzen der Faser größer wird. Nach unseren bisherigen Messungen beträgt z. B. der Maximalwert

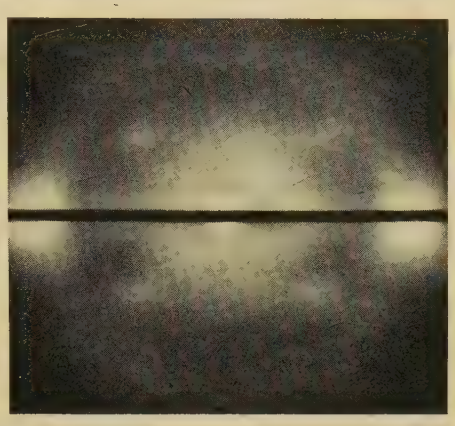


Abb. 1 Kleinwinkelröntgenogramm von Perlon U (0,25 mm dicke Fäden) mit einer Langperiode in Faserrichtung von 77 Å

122 Å, wenn man Borsten frei auf 170° eine Stunde lang erhitzt. Nach dieser Behandlung hatten sich die Fasern um 14,3 % ihrer ursprünglichen Länge verkürzt. In einem Parallelversuch wurden eingespannte Fasern ebenfalls auf 170° erhitzt, wonach im Kleinwinkelröntgenogramm eine Langperiode bei 105 Å registriert wurde. Auch ein Erhitzen der Borsten in kochendem Wasser, bzw. in Wasser auf 130° (Einschlußrohr), ferner Erhitzen von Perlon U in 5 proz. Phenollösung bewirkt eine Zunahme der Langperiode im Vergleich zum Wert der unbehandelten Faser.

Eine ausführliche Diskussion soll einer folgenden Publikation vorbehalten bleiben. Mit Sicherheit kann jedoch schon jetzt festgestellt werden, daß auch die Polyurethanfasern wie die Polyamide und Polyester Anlaß zum Auftreten von Langperioden geben, wie sie von Heß und Kiessig[6]) schon 1944 aufgefunden und mit der Länge der Kristallite in Zusammenhang gebracht wurden. Herr Kiessig hat in einer Diskussionsbemerkung zum Vortrag von Herrn Brenschede[3]) die Vermutung ausgesprochen, daß die eigenartigen Veränderungen physiko-chemischer Eigenschaften des Perlon U beim Erhitzen und Dehnen, sowie Quellen mit den Änderungen der Kristallitgröße und somit den Langperioden in Beziehung stehen.

Herrn Professor Dr. W. Borchert danken wir für das fördernde Interesse an der vorliegenden Untersuchung.

Literaturverzeichnis:

[1]) Bayer, O., Ann. **549**, 286 (1941).
[2]) Bayer, O., Angew. Chem. A **59**, 257 (1948).
[3]) Brenschede W., Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **54**, 191 (1950).
[4]) Kratky, O., A. Sekora und R. Treer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 587 (1942).
[5]) Borchert, W., H. Zahn u. K. Kohler, in Vorbereitung.
[6]) Heß, K. und H. Kiessig, Z. phys. Chem. **193**, 196 (1944).

Berichtigung

Röntgeninterferenzen an kolloiden Systemen

Von R. Hosemann (Treysa)

Kolloid-Zeitschrift **117**, 13 (1950)

S. 18: Statt Gl. (32) schreibe (99) und statt (99) eine Zeile tiefer nun (32). — In Gl. (24) ist der Faktor $-(n+3{,}5)$ zu streichen.

S. 20: In Gl. (24) ist der Faktor $-(n+3{,}5)$ zu streichen. — In Tabelle 1 lautet die letzte Zahl in der Zeile für die Größe $S(n)$ 2,83 statt 2,38. — In Abb. 5 ist Näherung (15) durch – – – dargestellt.

S. 23: In Gl. (47) muß $w > 1$ statt $w < 1$ stehen.

S. 25: Gl. (61) muß lauten

$$G(x) = \begin{cases} 1 \text{ für } |x| \leq z = y + z \\ 0 \text{ für } |x| > z. \end{cases}$$

Gl. (63) muß lauten

$$A_4 = Q_4 \cdot 3 \frac{\sin uz - uz \cos uz}{(uz)^3}.$$

Die letzte Gleichung unten rechts gilt für $G(0)$.

S. 27: Abb. 10 bezieht sich auf Gl. (82) [nicht (83)].

S. 30: Gl. (103) muß lauten

$$J_1 = C_3 \frac{1}{(1 + k^2 \varepsilon^2)^{\frac{n+4}{2}}}.$$

S. 33: Der Nenner von (115) lautet $|\varphi_{1\max}|$. — Der Nenner von (116) ist ins Quadrat zu erheben.

S. 34: Setze in Gl. (125) und (126) statt $\sqrt{10}$ nun $\sqrt{5}$.

S. 35: In der 15. Zeile von rechts oben steht statt J_3' richtig J_3''.

S. 40: Fünf Zeilen über der Zusammenfassung ist statt Zitat [29]) nun [19]) zu setzen.

Bücherbesprechungen

Leçons sur les fluides visqueux (Vorlesungen über zähe Flüssigkeiten). Von H. Villat-Paris. Gesam. u. herausg. von J. Kravtchenko-Paris. VIII, 540 S. u. 17 Abb. (Paris 1943, Gauthier-Villars, Impr. Edit.). Preis brosch. ffr. 1200,—.

Im vorliegenden Band handelt es sich nach den eigenen Worten des Verfassers nicht um ein systematisches Lehrbuch der Hydrodynamik zäher Flüssigkeiten, vielmehr um eine Einführung in eine solche vollständigere Darstellung. Den Unterschied zwischen beiden sieht der Verfasser darin, daß nur eine Auswahl besonders wichtiger Probleme, diese allerdings mit großer Gründlichkeit, behandelt wird.

Wer den Verfasser als Autor wesentlicher mathematischer Beiträge zur Hydrodynamik kennt, wird sich nicht wundern, wenn die vorliegende „Einführung" von einem hohen Standpunkt aus erfolgt, die der mathematischen Strenge aufs Äußerste Rechnung trägt. Dabei beschränkt sie sich durchaus nicht auf eine strenge Darlegung der Grundlagen, sondern führt in den ausgewählten Problemen bis in die neueren und neuesten Ergebnisse — so im ersten Teil, der den Navierschen Gleichungen gewidmet ist, bis zu dem Odquistschen Tensor, und im zweiten, der die exakten Lösungen der Navierschen Gleichungen behandelt, über Oseen-Faxén bis zu einer Verallgemeinerung der Poiseuilleschen Bewegung nach neueren Untersuchungen von Szymanski. Der dritte Teil ist der Stabilität der Bewegung zäher Flüssigkeiten nach neueren Arbeiten von Synge — u. a. mit Berichtigung von Rayleighschen Folgerungen — gewidmet.

Alles in allem: beste strenge Theorie, und nur dies, im Gegensatz etwa zu dem mehr „experimentellen" Brillouin (Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz). „Reynoldssche Zahl" nur in einer Fußnote, „Grenzschicht" tritt garnicht auf. Trotzdem: in seiner Art ein ausgezeichnetes Werk!

L. Schiller (Weilburg/L.)

Praktikum der quantitativen anorg. Analyse. Von H. Lux-München 2. Aufl., VIII, 183 S., 247 Abb. (München 1949, Verlag J. F. Bergmann). Preis DM 8,—.

Das Erscheinen dieser Neuauflage des ursprünglich aus dem bekannten Praktikum von A. Stock und A. Stähler hervorgegangenen Buches ist sehr zu begrüßen. — An der Neuauflage sind besonders hervorzuheben die sehr geschickt angeordneten und kurz gefaßten allgemeinen praktischen Anweisungen und die Abschnitte „Allgemeines", die den einzelnen Kapiteln vorangehen. Die anschließenden Vorschriften sind auch für den Anfänger gut verständlich dargestellt. An jede Vorschrift anschließende Erläuterungen sind besonders wertvoll. Das Buch, das gewichtsanalytische Einzelbestimmungen, maßanalytische und elektroanalytische Methoden ausführlich behandelt, beschäftigt sich am Schluß in gedrängter Kürze auch mit Trennungen und gibt eine Anzahl von Beispielen für die Analyse von Mineralien und technischen Produkten. Es ist zur Verwendung im Anfängerpraktikum sehr zu empfehlen. Holluta (Karlsruhe)

Lehrbuch der organischen Chemie. Von W. Langenbeck-Rostock, 8. Auflage, XVI, 541 S., mit 5 Abb. (Dresden und Leipzig 1949, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis geb. DM 15,—.

Das bekannte Lehrbuch der organischen Chemie erscheint nunmehr in der 8. Aufl. An seiner besonderen, glücklichen Einteilung hat sich nichts geändert. In einem „ersten Buch" werden die einfachen organischen Verbindungen, unterteilt in aliphatische Verbindungen, aromatische Verbindungen, heterocyklische Verbindungen, erörtert. Der Stoff entspricht nach Umfang und Anordnung dem, was als Ergänzung für die Experimentalvorlesung in organischer Chemie für Anfänger aller Studienrichtungen (Chemiker, Physiker, Naturwissenschaftler, Techniker, Mediziner) wichtig ist.

Das „zweite Buch" gibt gegenüber den Lehrbüchern mit ähnlichen Stoffen den besonderen Charakter. Es behandelt spezielle Arbeitsgebiete: Koh-

lenhydrate, Eiweißstoffe, Isoprenabkömmlinge, Farbstoffe, Alkaloide und andere stickstoffhaltige Naturstoffe und Katalyse in der organischen Chemie.

In der achten Auflage sind Ergänzungen über neuerdings interessante Substanzen, Substanzklassen oder Reaktionen neu aufgenommen. Besonders erwähnt sei ein allerdings noch recht kurzer Abschnitt über die Elektronentheorie der chemischen Bindung.

Das Buch entspricht auch in seiner 8. Auflage den Bedürfnissen des Studenten, der sich in das Gebiet der organischen Chemie einarbeiten will. Den Bedarf des Medizinstudenten z. B. wird es bis zur Physikumsprüfung sehr gut decken. Darüber hinaus wird auch der ältere Student und der fertige Chemiker in dem „zweiten Buch" bei den speziellen Arbeitsgebieten vieles finden, was ihm das erste Einarbeiten in diese Gebiete wesentlich erleichtert. B. Helferich (Bonn)

Das Cumaronharz, seine Herstellung und Anwendungsgebiete. (Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden Bd. 60). Von B. Ikert-Berlin. 84 S. mit mehr. Abb. (Halle/Saale 1948, Verlag von Wilhelm Knapp), Preis brosch. DM 4,80.

In diesem kleinen Buch wird nach einer kurzen Einführung in die wissenschaftlichen Grundlagen der Cumaronharzherstellung eine sehr übersichtliche Zusammenstellung des vielfältigen Tatsachenmaterials über die Technologie, die Eigenschaften und die Verwendung der Cumaronharze gegeben. Der heutige Stand der Verfahrenstechnik wird chronologisch an Hand der Entwicklung seit etwa dem ersten Weltkrieg instruktiv geschildert, dabei nimmt naturgemäß die Polymerisationstechnik den größten Raum ein. Die Fertigprodukte werden bezüglich ihrer Eigenschaften besprochen und zum Schluß die daraus resultierenden Anwendungsgebiete in den verschiedenen Industrien beschrieben. Das Hauptverwendungsgebiet der Cumaronharze, die Industrie der Farben und Lacke, wird natürlich vom Verfasser besonders ausführlich behandelt.

Die kleine, mit Sorgfalt verfaßte Darstellung dürfte als Orientierung und Anregung vor allem dem Praktiker gute Dienste leisten. Eine ausführliche Berücksichtigung der Literatur ermöglicht zudem dem Interessenten ein tieferes Eindringen in spezielle Probleme der Technologie der Cumaronharze. Es scheint allerdings, daß der Verfasser das neueste Schrifttum auf diesem Gebiete nicht vollständig berücksichtigen konnte.

Scheele (Hannover)

Die Verwendung der Kunststoffe in der Textilveredlung. Von F. Weiß-Wien. 187 S. mit 11 Abb. (Wien 1949, Springer-Verlag). Preis br. DM 19,—.

Im Gegensatz zu dem klassischen Aufschwung der Industrie der Teerfarbstoffe, den man vorwiegend deutschen Chemikern verdankt, finden wir jetzt in der stürmischen Entwicklung der Industrie der makromolekularen Kunststoffe die Chemiker aller Länder beteiligt. Das Buch bringt zur Einführung eine kurz gefaßte Chemie der Hochpolymeren. Es folgt eine Beschreibung der wichtigsten Polymerisations- und Polykondensationsprodukte und jener Kunststoffe, die aus Naturstoffen hergestellt werden. Im Allgemeinen Teil finden sich alle in der Kunststoffindustrie üblichen Methoden und abrißartige Zeichnungen, die die Eigenart der angewandten Maschinen darstellen. Der Spezielle Teil (126 S.) bietet den beteiligten Fachkreisen ein wertvolles Nachschlagewerk. In der nächsten Auflage würde sich vielleicht die Dreiteilung Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition empfehlen. Übrigens vermißt man den Anteil der japanischen Chemie an der Entwicklung der Kunststoffe.

K. Brass (Prag, dzt. Lindau/B.)

A. S. T. M. Standards on textile materials 1949. (Textilnormen der Amerikanischen Gesellschaft für Materialprüfung). (American Soc. for testing materials. Philadelphia.) 537 S., 112 Abb. Preis brosch. $ 4,50.

Gegenüber dem Jahrgang 1948 sind zahlreiche Änderungen kleineren Umfangs eingetreten (z. B. betr. Asbest-Filz, magnetische Eigenschaften von Asbest, elektrische Isolierfähigkeit von Glasfasern, automatische Untersuchung von Baumwolleinzelfasern mit Fibrograph). Es schließen sich drei leicht verständliche Darstellungen über die Deutung von Röntgendiagrammen natürlicher und synthetischer Fasern von W. A. Sisson, A. F. Smith und G. C. Nutting an. Sippel (Freiburg i.Br.)

Grundlagen der Lederherstellung. Von H. Herfeld-Freiberg/Sa., VIII, 534 Seiten, mit 11 Abb. (Dresden und Leipzig 1950, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis geb. DM 28,—, br. DM 26,—.

In diesem Buch hat es sich der bekannte Autor zur Aufgabe gemacht, einen Überblick über die prinzipiellen Fortschritte der Chemie und Technologie der Lederbereitung der letzten 25 Jahre zu geben. Wenn man in dem vorliegenden Buch auch keine Technologie des Leders im eigentlichen Sinne, also eine eingehendere Behandlung von Gerbereimaschinen usw. antrifft, so ist hier doch der verdienstvolle Versuch gemacht worden, den praktisch in der Lederindustrie verwendeten Chemikalien und Präparaten, wie auch den Erzeugnissen und Verfahren der einschlägigen Patentliteratur auf der Basis einer wissenschaftlichen Systematik innerhalb der Gerbereichemie den richtigen Standort zuzuweisen. Das erfordert natürlich eine Wiedergabe von allgemein Bekanntem, jedoch geschieht das unter Beschränkung auf das Wesentliche, so daß der Charakter eines Fortschrittberichtes gewahrt bleibt.

Das Buch ermöglicht eine aufschlußreiche Orientierung über Präparate, die zum großen Teil nur unter Decknamen im Handel sind. Besonders hervorzuheben ist die ausführliche Darstellung der Tanigane, wie überhaupt die Kapitel, in denen der Verfasser seine persönlichen Erfahrungen und Ergebnisse seiner Forschungsarbeiten am deutschen Lederinstitut in Freiberg bringt, am wertvollsten erscheinen.

Für den Kolloidchemiker gibt das Buch eine sehr gute mit vollständigem Literaturapparat versehene Übersicht über die theoretischen Auffassungen der verschiedenen Operationen in Gerbereibetrieben, wobei insbesondere die Quellungsvorgänge und die komplizierten Adsorptionsphänomene hervorzuheben sind.

H. Erdmann (Darmstadt)

Gesammelte Abhandlungen des Deutschen Lederinstitutes Freiberg/Sa., Heft 1 und 2 (1949), Heft 3 (1950).

Das Deutsche Lederinstitut veröffentlicht die Ergebnisse seiner Arbeiten in den „Gesammelten Abhandlungen ...", die seit Mai 1949 in unregel-

mäßiger Folge erscheinen und vom Institut bezogen werden können. Damit werden endlich wieder die Arbeiten aus dem umfangreichen Forschungsprogramm des Freiberger Institutes, das sich auf alle Gebiete der Chemie und Technologie der Lederherstellung erstreckt, der Allgemeinheit zugänglich. — Die drei bisher erschienenen Hefte enthalten Veröffentlichungen des Institutsdirektors, Prof. Dr. F. Stather, und seiner Mitarbeiter (H. Herfeld, R. Schubert, R. Lauffmann und W. Kalzenau). — „Über Diffusion und Bindung von synthetischen Austauschgerbstoffen" behandelt anhand ausführlichen Zahlenmaterials Diffusionsgeschwindigkeit, Bindungsgeschwindigkeit und Bindungsfestigkeit der wichtigsten synthetischen Gerbstoffe und liefert wertvolle Unterlagen für deren Einsetzbarkeit. — „Zur Methodik der fraktionierten Aussalzung pflanzlicher und synthetischer Gerbstofflösungen" enthält eine Vorschrift für diese zur Charakterisierung der Gerbstoffe wichtige Methode, die bisherige Fehlerquellen ausschaltet. — Weitere Arbeiten befassen sich mit der Lederfettung, mit gerbstoffanalytischen Problemen, mit den vom Freiberger Institut auf Grund langjähriger Erfahrungen festgelegten Güterichtlinien für verschiedene Lederarten, mit der Lagerbeständigkeit von Ledern, usw. — Kolloidchemisch interessieren besonders noch die Untersuchungen über den „Einfluß der Temperatur bei der Gerbung mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen". Temperaturerhöhung bei der Gerbung führt zu einer Teilchenverkleinerung der Gerbstoffe, damit zu einer Beschleunigung der Gerbung, Steigerung der mengenmäßigen Bindung des Gerbstoffs an die Haut und zu einer Erhöhung der Bindungsfestigkeit. Bei synthetischen Gerbstoffen ist diese Temperaturabhängigkeit wesentlich weniger ausgeprägt als bei pflanzlichen Gerbstoffen. Hj. Grunewald (Darmstadt)

Handbuch der Färberei und anderer Prozesse der Textilveredlung. Von A. Schaeffer-Frankfurt/M.-Höchst, Band I Technischer Teil: 638 S. mit 158 Abb. und Band II Wissenschaftlicher Teil: 240 S. mit 42 Abb. (Stuttgart 1949, Konradin-Verlag). Preis für Bd. I u. II geb. DM 60,—.

Das Werk ist aus mehr als 25 jähr. praktischer Erfahrung des Verfassers entstanden und gliedert sich in 4 Teile: Technischer, Wissenschaftlicher, Experimenteller und Analytischer Teil. Im 1. Band wird eine Schilderung der Spinnfasern gegeben. Die künstl. Faserstoffe bestehen entweder aus Zellulose oder aus Eiweiß. Die synthetischen Fasern aber unter die künstlichen einzureihen, halte ich nicht für richtig, weil deren Herstellung durch organ. chemische Synthese der Spinnmasse völlig verschieden ist von jener der Kunstseiden. Die folgende wirtschaftl. Übersicht ist dem Leser sicher erwünscht, ebenso wie die mechan. Textilverarbeitung. In der Spinnerei Bescheid zu wissen, ist dort, wo Cardenband, Cops und Kreuzspulen gebleicht und gefärbt werden, sicher wertvoll für den Betriebschemiker. Aus der Fülle der Veredlungsvorgänge kann ich nur einiges von der Appretur oder Ausrüstung anführen: Die Veränderung des Griffs oder die Verminderung des Glanzes der Zellulosefaser, die Bemühungen die Gewebe maßbeständig zu machen, ihre Neigung zum Knittern oder die Verschiebung von Kette und Schuß zu verhindern, die Gewebe schwer entflammbar zu machen, oder gegen Fäulnis oder gegen Motten zu schützen. Im Kapitel Farbstoffe werden deren Konstitution, ihre färberischen Eigenschaften und die Echtheiten ihrer Färbungen in den Vordergrund gerückt. 336 S. nehmen die Färbeprozesse ein. Unter gewissenhafter Berücksichtigung aller nur denkbaren Umstände werden die verschiedenen Farbstoffe, alle Färbeverfahren, das Betriebswasser und seine Aufbereitung, die Färbeapparate, das Trocknen und das Färben nach Muster behandelt. Im 2. Band wird eine Übersicht über die chemische Struktur und das Verhalten der Faserstoffe gegeben und eine Reihe von guten Mikrophotographien geboten. Man vermißt aber elektronenmikroskopische Aufnahmen. Dann folgt die Chemie der Farbstoffe und endlich die Beschreibung der bei den einzelnen Färbeverfahren sich abspielenden Vorgänge, die zum Zustandekommen der Färbungen führen. In diesen beiden Abschnitten sind einige gute Arbeiten unberücksichtigt geblieben, was bei der ausgebreiteten wissenschaftl. Forschung auf diesen Gebieten nicht Wunder nehmen darf. In der nächsten Auflage kann dies aber eben so sehr berücksichtigt werden wie der Vorschlag, nicht von vollsynthetischen Fasern zu sprechen, weil man sonst auch von vollsynthet. Indigo und vollsynthet. Alizarin sprechen könnte. S. a. Rein, Melliand Textilber. **30,** 54 (1949).

K. Brass (Prag, dzt. Lindau/B.)

Handbuch der Photokopie. Von A. v. Biehler. VII, 215 S. mit 184 Abb. (Halle/Saale 1948, Verlag von Wilhelm Knapp), Preis kart. DM 9,—.

Dieses inhaltreiche Buch ist nicht nur etwa für die in Photokopierbetrieben Tätigen von Nutzen, sondern wird auch gern bei wissenschaftlichen Arbeiten zu Rate gezogen werden, zumal seine Zuverlässigkeit sich auf eigene praktische Erfahrungen des Verfassers stützt, und durch zahlreiche Abbildungen auf gängige Ausführungen der üblichen Einrichtungen hingewiesen wird.

Die ersten 30 Seiten dienen der Erörterung photographischer Grundlagen, ein weiteres Dutzend ist den allgemeinen optischen Einrichtungen, wie Objektiven und Spiegeln, gewidmet. Hierauf werden auf rund zwei Bogen die Photokopiergeräte selbst beschrieben, einschließlich der immer wichtiger werdenden Lesegeräte. Photokopiermaterial und der Arbeitshergang werden auf den nächsten 50 Seiten behandelt. Besonderen Arbeitsweisen (Umkehrverfahren usw.) ist ein weiterer Abschnitt zugewandt, auch unter Hinweis auf ausländische Entwicklungen, ferner werden Lichtpaustechnik und Rotaprintverfahren behandelt. Zuletzt werden die vielseitigen Anwendungen der Photokopie (u. a. Dokumentation, Normung, Industriegebrauch) besprochen, nicht ohne eine geschichtliche Übersicht mit interessanten Abbildungen, von Steinurkunden an, zu vergessen.

L. Hock (Marburg/L.)

Die Bluteiweißkörper des Menschen. Von F. Wuhrmann u. Ch. Wunderly-Zürich. 354 S. mit 151 Abb. (Basel 1947, Verl. Benno Schwabe & Co.). Preis geb. Sfr. 36,—.

Mit ihrem reich illustrierten Buch wenden sich der Internist Wuhrmann und der Chemiker Wunderly in erster Linie an den Kliniker, für den die Erkennung qualitativer und quantitativer Verschiebungen in der Zusammensetzung der Bluteiweißkörper ein wichtiges, diagnostisches Hilfsmittel bedeutet, nachdem sich in letzter Zeit ein enger, teilweise kausaler Zusammenhang zwischen den verschiedenen Formen einer Dys- oder Paraproteinämie mit bestimmten Krankheiten (Ge-

rinnungsstörungen, Leberschäden, Knochenmarksveränderungen, Infektionskrankheiten, Plasmazytom, chronischen Entzündungen, Leukämie, Nephrose, Sprue u. a.) ergeben hat. Das Buch erweckt aber auch bei dem Kolloidchemiker großes Interesse, weil die Autoren außer den von ihnen in langjähriger Zusammenarbeit verbesserten und erweiterten klinisch-chemischen Untersuchungsmethoden, die sich als sogen. Leberfunktions-, Koagulations-, Labilitäts-, oder Blutsenkungsreaktionen allgemein eingebürgert haben, viele Vergleichsprüfungen mit Hilfe der Elektrophorese, zu der der Experte Wiedemann, Basel, einen ausgezeichneten Sonderbeitrag liefert, anführen. Der Chemiker begrüßt neben den aufschlußreichen experimentellen Befunden besonders die in Sonderkapiteln abgehandelte Chemie und Entstehung der Plasmaproteine. Der Abschnitt „Untersuchungen und Reaktionen" enthält einen Aufsatz von Leuthart, Genf, über die Löslichkeit der Eiweißkörper und einen knapp gefaßten Bericht über die Untersuchung des Serums in der Ultrazentrifuge.

H. E. Schultze (Marburg)

Physik, Physiologie und Klinik der Plasmaproteine. Von N. Zöllner (Beiheft zur Mediz. Monatsschrift, H. 10). 67 S. mit 10 Abb., (Stuttgart 1950, Wissensch. Verlagsges.), Preis kart. DM 5,80.

Die Broschüre gibt eine straff zusammengefaßte Übersicht über die in Amerika während des Krieges erzielten Fortschritte auf dem Gebiet der Plasmafraktionierung. Ihrer überragenden Bedeutung Rechnung tragend, werden die physik. chem. Arbeiten der Harward Universität besonders gewürdigt. Außer auf die Elektrophorese, Ultrazentrifuge, den osmotischen Druck und die Strömungsdoppelbrechung wird auf die therapeutische Bedeutung der Plasmaeiweißfraktionen eingegangen.

H. E. Schultze (Marburg)

Chemiker-Zeitung. Fach- und Handelsblatt für Chemiker, Hüttenleute, Ingenieure, Fabrikanten, Pharmazeuten, Großhändler. Herausgeber: Prof. Dr. Eugen Müller (Verlag: Alfeld/Leine).

Mit Beginn des Jahres 1950 erscheint nach 5-jähriger Pause auch die Chemikerzeitung in ihrem 74. Jahrgange wieder, nunmehr herausgegeben von Prof. Dr. Eugen Müller. Sie stellt sich die Aufgabe, weiterhin Mittlerin zwischen Forschung und Lehre, Praxis und Wissenschaft zu sein, und enthält in ihrem ersten Hefte nach einem Rückblick auf ihre Geschichte, aus der Feder Paul Waldens, einen Beitrag von Otto Hahn über 15 Jahre künstliche Radioaktivität, eine Zusammenfassung unserer Kenntnisse über kanzerogene Stoffe und die Entstehung bösartiger Tumoren von Adolf Butenandt, eine Notiz von Karl Freudenberg über künstliches Lignin und eine Betrachtung über das Polaritätsprinzip in der Chemie von Robert Schwarz. Anschließend gibt Hellmut Bredereck eine Übersicht über Koffein-Synthesen und B. Wurzschmitt analytische Richtlinien bei der Untersuchung waschaktiver Produkte. Sonderabteilungen für die chemische Praxis, Patent- und Wirtschaftsfragen beschließen das Heft.

L. Hock (Marburg/L.)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Barrer, R. M. - Aberdeen, **Überblick über die innerkristalline Sorption.** (J. Chim. Phys. **47**, 82, 1950).

Ein zusammenfassender Bericht über die Arbeiten des Verfassers mit seinen Mitarbeitern über die Sorption von Gasen und Dämpfen durch Zeolithe.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Bernard, R. und J. Hirtz - Lyon, **Der Einfluß dünner adsorbierter Schichten auf die Adhäsionsenergie.** (J. Chim. Phys. **47**, 95, 1950).

Die Adhäsionsenergie zwischen einer Flüssigkeit und der Oberfläche eines festen Körpers wird durch auf dieser adsorbierte Schichten beeinflußt, die durch die Dämpfe derselben Flüssigkeit oder andrer Flüssigkeiten herrühren. Diese Beeinflussung erkennt man an dem Randwinkel eines Tröpfchens der Flüssigkeit mit der festen Oberfläche. Dieser Winkel ändert sich im Verlauf von etwa 20 Tagen bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes und hängt auch von den Dämpfen ab, mit denen die feste Oberfläche vordem in Berührung war.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Duncan, J. F. - Oxford, **Die Bestimmung der Oberflächengröße fester Körper aus der Adsorptionsisotherme.** (Trans. Faraday Soc. **14**, 879, 1949).

Behandelt wird die Bestimmung der Oberflächengröße von Pulvern auf Grund der Adsorptionsisotherme von Äthylen unter den Bedingungen der physikalischen Adsorption. Nach einer Beschreibung der Apparatur, der Versuchsmethodik und einer Diskussion der Fehlermöglichkeiten wird auf die Verfahren von Herkins (J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1366, 1944) und von Brunauer, Emmett und Teller (ibid. **60**, 309, 1938) eingegangen, und sie werden auf die Adsorptionsisotherme von Äthylen bei der Temperatur der flüssigen Luft angewendet. Gefunden wird eine gute Übereinstimmung der nach beiden Verfahren erhaltenen Werte. Die von Harkins für die Adsorption aufgestellte Gleichung und die von Anderson abgeänderte B-E-T-Gleichung werden in die gleiche mathematische Form überführt. Aus der Konstanten K der B-E-T-Gleichung konnte die Konstante k der Harkins - Gleichung annähernd berechnet werden. Ein genauerer Wert wird aus der graphischen Darstellung von $p/p_0 = f(1/V)$ für die Adsorption von Stickstoff und Äthylen gewonnen.

Schließlich wird eine Schnellmethode zur Bestimmung der Oberfläche großer Pulvermengen mit 20% Genauigkeit unter der Annahme bestimmter Voraussetzungen angegeben.

F. Peters (Hagen)

Brötz, W. - Ruhrchemie AG. Oberhausen-Holten, **Zur Systematik der Fischer-Tropsch-Katalyse.** (Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. **53**, 301, 1949).

Nach reaktionskinetischen Messungen des Verfassers läßt sich der stoffliche Umsatz bei der Fischer-Tropsch-Synthese bei nicht zu hohem Druck ($p > 10$ atü) durch die Formel

$$d[CO]/dt = k\,[H_2]^2/[CO] \quad (1)$$

befriedigend darstellen. Von Bodenstein und Ohler wurde nun bei der Oxydation des CO an Quarz eine ähnliche Geschwindigkeitsgleichung gefunden,

$$d[CO]/dt = k\,[O_2]/[CO] \quad (2)$$

In Analogie mit Hinshelwood, der Gleichung (2) durch partielle Vergiftung der Oberfläche mit dem leichter adsorbierbaren CO erklärt, kommt der Verf. zu dem Schluß, daß auch bei der Fischer-Tropsch-Synthese die Adsorption des Wasserstoffs durch CO zurückgedrängt wird. Die Tatsache, daß H_2 im Zähler von Gleichung (1) quadratisch steht, legt es nahe, daß an der Reaktion $2\,H_2$ teilnehmen. Es wird der Schluß gezogen, daß die an der Oberfläche sich abspielende Reaktion $CO + 2\,H_2 = CH_2 + H_2O$ für den Gesamtvorgang geschwindigkeitsbestimmend ist. Dabei braucht nicht die Annahme einer intermediären Karbidbildung gemacht zu werden. Der Polymerisationsvorgang der Methylen-Radikale läßt sich deuten, wenn man die Annahme eines Wasserstoffaustausches über die Kontaktoberfläche macht. Auf Grund dieser Vorstellung könnte ein Abbruch der Polymerisation durch H_2-Anlagerung (Bildung von Paraffinen) durch CH_3-Radikale (Methylparaffin) und durch H_2O (Bildung von Alkoholen) erfolgen. Tatsächlich werden bei den Reaktionsprodukten der Fischer-Tropsch-Synthese — im Einklang mit der entwickelten Anschauung — vornehmlich geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffe gefunden. Kainer (Reicholzheim)

Taylor, H. S.-Princeton, N. J., **Heterogene Systeme und die physikalische Adsorption.** (J. Chim. Phys. **47,** 74, 1950).

Ausgehend von den bekannten Gleichungen von Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmet-Teller und Harkins-Jura gibt der Verfasser eine Übersicht über die Entwicklung dieser Theorien und Gleichungen in den letzten Jahren, wobei hauptsächlich die Inhomogenität der Oberfläche des Adsorbens und die Einwirkung der adsorbierten Molekeln aufeinander behandelt werden.

A. v. Antropoff (z.Zt. Ebstorf, Hann.)

Desalbers, L., **Die Veränderlichkeit der Oberflächen-Aktivität wäßriger Lösungen von Natriumalkylsulfonaten in Gegenwart polar-unpolarer Molekeln.** (Bull. Soc. Chim. de France **1950,** H. 1—2, 26).

Bei einigen Lösungen von kolloiden Elektrolyten wurden in den Oberflächenspannung-Konzentrations-Kurven Minima beobachtet, die diesen Stoffen eigentümlich zu sein schienen. Der Verf. zeigt an einigen Beispielen, z. B. an Lösungen von Alkylsulfonaten, daß die Gegenwart von schwerlöslichen Stoffen, z. B. von Terpineol, solche Minima hervorrufen, weshalb man sie auch bei ungenügend gereinigten Alkylsulfonaten findet. Die Ursache ist wahrscheinlich die Bildung von gemischten Mizellen.

A. v. Antropoff (z.Zt. Ebstorf, Hann.)

Prettre, M.-Lyon, **Über die Bedingungen der Verwertung der Oberflächenbestimmungen durch Adsorption für das Studium der Adsorbentien, der Katalysatoren und deren Bestandteile.** (J. Chim. Phys. **47,** 99, 1950).

Der große Nutzen der Oberflächenbestimmungen durch Tieftemperaturadsorption nach der BET-Methode kann nur voll zur Geltung kommen, wenn sie durch andere Untersuchungsmethoden und sehr präzise Angaben über den Herstellungsgang der Adsorbentien und Katalysatoren ergänzt wird. Als wichtigstes Hilfsmittel hierfür schlägt der Verfasser die „Thermowaage" vor, die die Gewichtsänderungen als Funktion der Zeit und der Temperatur aufzeichnet, während sie sich mit der zu behandelnden Probe in einem Raum befindet, in dem Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Atmosphäre beliebig eingestellt werden können.

A. v. Antropoff (z.Zt. Ebstorf, Hann.)

Eyrayd, J., **Eine automatische Adsorptionswaage.** (J. Chim. Phys. **47,** 104, 1950).

Der Waagebalken befindet sich in einem Glasrohr, das an den Enden mit eingeschliffenen Stopfen verschlossen werden kann. Zwei mit Schliffen vertikal nach unten angesetzte Rohre nehmen den zu behandelnden Körper und einen Eisenkern auf. Durch diesen, ein Selenoid, einen Spiegel, von dem ein Lichtstrahl reflektiert wird, und 2 Photozellen wird die Waage dauernd in der Gleichgewichtslage gehalten. Auch alle übrigen Regulierungen erfolgen elektrisch. Die Gewichtsänderungen des Körpers werden als Funktion der Zeit und der Temperatur aufgezeichnet. Hierbei können beliebige Drucke, bzw. Vakuum, Temperaturen und Gasatmosphären eingestellt werden. Mit der Waage können bequem auch die Adsorption und die Adsorptionsgeschwindigkeiten von Gasen gemessen werden, z. B. auch des N_2 bei -195^0 C zur Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode.

A. v. Antropoff (z.Zt. Ebstorf, Hann.)

Gyani, B. P.—Chemistry Dept. Science College Patna, Ind. **Die isosterischen Adsorptionswärmen.** I. Alkohole durch Silicagel. (J. Indian chem. Soc. **26,** 345, 1949).

Die Adsorptionswärmen von Methyl- bis n-Butylalkohol durch Silicagel werden mit Hilfe der isosteren Temperaturquotienten bestimmt. Sie sind fast unabhängig von der Temperatur, größer als die Kondensationswärmen, kleiner als die kalorimetrisch bestimmten Werte und nehmen mit der adsorbierten Menge nur sehr wenig ab.

A. v. Antropoff (z.Zt. Ebstorf, Hann.)

Spengler, G.-München und K. Krenkler-Stuttgart, **Über die selektive Adsorption von Kohlenwasserstoffen.** 1. Mitt. (Erdöl und Kohle **3,** 120, 1950).

Durch eine umfassende Untersuchung über das selektive Adsorptionsvermögen verschiedener Adsorbentien für Kohlenwasserstoffe und den Einfluß des Lösungsmittels auf die Adsorption soll eine Grundlage für die technische Trennung der Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase geschaffen werden. Aktivkohle und Silicagel zeigen bei weitem das stärkste selektive Adsorptionsvermögen. Beim Vergleich der Adsorption der Kohlenwasserstoffe dient eine Benzinfraktion als Lösungsmittel, beim Vergleich verschiedener Lösungsmittel Benzol als Adsorpt. Kieselgel eignet sich besonders zur Trennung der gesättigten von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Letztere werden überhaupt nicht und bei langen Ketten sogar negativ adsorbiert. Dagegen trennt Aktivkohle am besten KWW. mit verschiedenen Seitenketten und von verschiedener Molekelgröße. Wesentlich für die Wirkung ist das

„Adsorptionsgefälle" d.h. die Differenz der Adsorptionsaffinität des Adsorptes und des Lösungsmittels. Daher sollten nach der Traubeschen Regel Lösungsmittel mit möglichst kurzer Kohlenstoffkette am geeignetesten sein. Es erweist sich aber, daß die Traubesche Regel für Aktivkohle gilt, aber nicht für Silicagel, an dem die Adsorption mit wachsender Molekelgröße abnimmt. Im Ganzen hat es sich gezeigt, daß Aktivkohle und Silicagel auf feine Strukturunterschiede ansprechen und sich in ihrem Adsorptionsvermögen wertvoll ergänzen. Der Referent bemerkt hierzu: Nach Nestler und Cassidy steigt die Adsorption der Fettsäuren bei etwa 10% auf ein Maximum und sinkt bis 90% praktisch auf 0, was typisch für die „differentielle Adsorption" ist. Dagegen steigen die Isothermen der Verfasser bis etwa 50% an und bleiben dann bis 90% nahezu konstant. Der Unterschied erklärt sich daraus, daß die Vff. die „absolute Adsorption" berechnen und angeben. Nach Ansicht des Referenten hat nur die differentielle Adsorption eine praktische Bedeutung (siehe Kolloid-Z. **99**, 35, 1942).

A. v. Antropoff (z.Zt. Ebstorf, Hann.)

Gyani, B. P.-Chemistry Dept. Science College Patna, Ind. **Die Adsorption von Dämpfen durch Silicagel bei niedrigen Drucken.** (J. Indian chem. Soc. **26**, 307, 1949).

Die Adsorption von Äthylalkohol und Kohlenstofftetrachlorid durch Silicagel wurde bei 25° C und Drucken von 0,1 bis zu einigen Torr bestimmt. Die Adsorption des Alkohols steigt vom Nullpunkt senkrecht an, während sie beim CCl_4 mit einer Neigung beginnt. Im Gegensatz zur allgemein herrschenden Ansicht sind die Isothermen bei kleinsten Drucken am stärksten gekrümmt. Das widerspricht aber nicht der Langmuirschen Gleichung, nach der das Krümmungsmaximum sogar im Nullpunkt liegen kann. Die Versuchsergebnisse stimmen mit der klassischen Gleichung (Ostwald-Freundlich) weit besser überein, als mit der Langmuirschen.

A. v. Antropoff (z.Zt. Ebstorf, Hann.)

P. W. Selwood-Northwestern University Evanston, Ill. **Magnetismus und Katalyse.** Soc. Chim. **1949**, 489, H. 9/10.

Homöopolare Bindung zwischen paramagnetischen Kationen bewirkt deren Entmagnetisierung, die umso stärker ist, je größer die Zahl der gleichen, benachbarten Kationen mit unpaaren Elektronen und je geringer ihre Entfernung ist. Infolgedessen kann aus den Suszeptibilitätsisothermen (χ als Funktion der Konzentration) auf den Oxydationsgrad, die Zahl der Atomschichten, Dispersionsgrad und Struktur der auf γ-Al_2O_3 aufgetragenen Oxyde der Übergangsmetalle Cr, Ni, Mn u. Fe geschlossen werden. Cr_2O_3 bedeckt nur einen kleinen Teil des Al_2O_3, auch wenn die Menge für 3 Atomschichten ausreichen würde, was auf Kristallaggregationen deutet. Beim Nickel ist bemerkenswert, daß ihm durch den Kontakt mit dem 3-wertigen Al die 3-Wertigkeit „induziert" wird, ebenso wie Mn auf dem 4-wertigen Rutil 4-wertig auftritt. Die Suszeptibilitätsisotherme und die katalytische Aktivität des Cr_2O_3 für die Dehydrierung des n-Heptans mit Ringschluß zeigen einen parallelen Verlauf.

A. v. Antropoff (z.Zt. Ebstorf, Hann.)

II. Film- und Fadenforschung

Farnworth, A. J., W. J. P. Neish und J. B. Speakman-Leeds, **Die Reaktionsfähigkeit der Schwefelbindung in tierischen Fasern. VI. Die Ursache der Schrumpfunfähigkeit.** (J. Soc. Dyers Col. **65**, 447, 1949).

Wenn das Aufbrechen der Disulfid-Bindung die Ursache für die Schrumpfunfähigkeit der Wolle ist, so muß ein Ersatz dieser Bindungen durch die weniger reaktionsfähigen Bindungen

$$—CH_2·S·Hg·S·CH_2—,\ —CH_2(CH_2)_3S·CH_2—,$$
$$—CH_2·S·CH_2—\ \text{und}\ —CH:N—$$

es unmöglich machen, durch Anwendung von Reagenzien wie Chlor, Sulfurylchlorid oder NaOH (in Butanol/Äthanol) die Wolle schrumpfunfähig zu machen. In allen Fällen war es nach dem Austausch der Disulfidbrücken durch andere Brücken schwerer die Schrumpfunfähigkeit zu erzielen; teilweise waren jedoch die Unterschiede nur gering; die deutlichsten Effekte wurden durch Alkali- bzw. Kaliumzyanidbehandlung erhalten. Zweifellos ist also im Falle der Anwendung von Chlor, Sulfurylchlorid und alkoholischer Kalilauge zur Schrumpfverhinderung die Schrumpfunfähigkeit verursacht durch das Aufbrechen der Disulfidbrückenbindung.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Lindberg, J., E. H. Mercer, B. Philip und Nils Gralén-Gothenburg, **Der Feinbau der Keratinfasern.** (Text. Res. Journ. **19**, 673, 1949).

Die von Reumuth, Lehmann, Elöd und Zahn beobachteten Erscheinungen, welche zur Auffindung der Subcutis geführt haben, werden bei einer Nachprüfung ebenfalls beobachtet, aber ohne Zuhilfenahme der Subcutis interpretiert. Die Bedeutung der Feinstrukturen für Färbevorgänge, Wollschädigungsnachweis, die Allwördensche Reaktion und das Schrumpfen beseitigende Behandlungen werden besprochen.

Sippel (Freiburg i. B.)

Alexander, P., D. Gough und R. F. Hudson-London, **Die Reaktionskinetik von Wolle in chlorierenden Lösungen. Teil I. Diffusion durch eine Flüssigkeitsschicht.** (Trans. Faraday Soc. **45**, 1058 (1949).

Die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit des Rührens, die niedrige Aktivierungsenergie von etwa 6 kcal/Mol und die Form der Umsatzkurve führen zu der Annahme, daß die Diffusion des Chlors durch eine (adsorbierte) Flüssigkeitsschicht der Geschwindigkeits-bestimmende Vorgang ist, solange die Rührgeschwindigkeit und die Konzentration niedrig und die Temperatur hoch ist. Die reziproke Filmdicke ist proportional der Umdrehungszahl. Bei hoher Rührgeschwindigkeit wird die Reaktionsgeschwindigkeit schließlich von der Rührgeschwindigkeit unabhängig, die Diffusion in der Faser wird geschwindigkeitsbestimmend und die Aktivierungsenergie steigt auf 12 kcal/Mol.

Sippel (Freiburg i. B.)

Alexander, P. D. Gough und R. F. Hudson-London, **Die Reaktionskinetik von Wolle in Chlor-haltigen Lösungen. II. Diffusion innerhalb der Faser.** (Trans. Faraday Soc. **45**, 1109, 1949).

Sobald die Geschwindigkeit des Rührens groß genug ist, wird die Diffusion innerhalb der

Faser zum geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang. Zugleich wächst die Aktivierungsenergie von 6 auf 12 kcal/Mol an. Es wird ein mathematischer Ausdruck abgeleitet, der den Besonderheiten der Kinetik (insbesondere der Abhängigkeit von der Anfangskonzentration) Rechnung trägt, und dieser verglichen mit der Diffusionsgleichung von Wilson. Sippel (Freiburg i. Br.)

Schiefer, F. und J. F. Krasny-Washington, **Anmerkung zur Zerteilung von Wolle bei den Scheuerprüfungen.** (Text. Res. J. **19**, 802, 1949).

Die Wollepartikel, die sich auf dem scheuernden Körper ablagern, wurden mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen untersucht. Sie hatten großenteils einen Durchmesser von 100—200 Å und waren annähernd rund. Die Partikeln werden als Bausteine der Wollstruktur angesehen. Die Daten der chemischen Analyse entsprechen denjenigen der Wolle. Infrarotuntersuchungen weisen auf einheitliche Beschaffenheit der Partikel hin.

Sippel (Freiburg i. B.)

Hopkins, G. E.-New York, **Die Struktur der Wollfaser.** (Text. Res. J. **19**, 816, 1949).

Es wird eine Übersicht über den mikroskopischen und chemischen Aufbau der Wollfaser, sowie über die Vorstellungen gegeben, die man sich (besonders nach Astbury und Speakman) über das Verhalten der Makromoleküle bei den Vorgängen der Dehnung, des Schrumpfens usw. zu machen hat. Sippel (Freiburg i. Br.)

Preston, J. M., J. H. E. Jackson und M. V. Nimkar-Manchester, **Eine Notiz zur Anisotropie der Zelluloseazetatfasern.** (J. Soc. Dyers Col. **65**, 483, 1949).

Für die Untersuchungen werden normale Azetatkunstseide und durch Streckspinnen erzeugte Azetatkunstseide verwendet sowie die aus beiden durch Verseifung mit Äthylendiamin erhaltenen Hydratzellulosefasern. Die Doppelbrechungen sämtlicher Fasern waren sehr gering mit Ausnahme derer der verseiften Streckkunstseide (0,031), welche einem hohen Orientierungsgrad entspricht. Nur die Azetatstreckkunstseide war (nach Anfärbung mit Dispersol Fast Crimson BS) dichroitisch, noch ausgeprägteren Dichroismus zeigte die verseifte mit Kongorot angefärbte Streckkunstseide.

Ungestreckte Nylonfasern zeigen in vollkommener Analogie bei Anfärbung mit Duranol Brillant Blau BN keinen Dichroismus, dagegen einen ausgeprägten, wenn sie nach der Färbung aufs Vierfache verstreckt werden.

Auch aus den Quellungserscheinungen sowie aus der unbedeutenden Längsschrumpfung der gestreckten und der sehr erheblichen der ungestreckten Azetat-Kunstfaser bei der Verseifung folgt hohe Orientierung bei den gestreckten, sehr geringe bei den ungestreckten Azetatfasern.

Sippel (Freiburg i. B.)

Carpenter, A. S. — Courtaulds Ltd., **Neuentwicklungen bei synthetischen Fasern.** (J. Soc. Dyers Col. **65**, 469, 1949).

Anstelle der für Terylen benötigten schwer zugänglichen Terephtalsäure wurden in zahlreichen I.C.I.-Patenten verschiedene Naphthalindicarbonsäuren und zahlreiche verschiedene p-ständig verknüpfte Phenylcarbonsäuren vorgeschlagen; besondere Bedeutung scheint die mit sich selbst kondensierende aus p-Oxybenzoësäure und Äthylenoxyd erhältliche p-β-Oxyäthoxybenzoësäure zu haben. Röntgendiagramme hieraus hergestellter gestreckter Fasern sowie entsprechender Terylenfasern lassen auf hohe Orientierung schließen. Die Anwendung anderer Diole als Äthylenglycol (sowie die Einführung von Methylgruppen) hat im allgemeinen Erniedrigung des Schmelzpunktes zur Folge; verhältnismäßig am wenigsten wird der Schmelzpunkt durch Benutzung von Propan-1,3-diol erniedrigt. Die mechanischen Eigenschaften von Orlon, Nylon, Azetatkunstseide und Viskosekunstseide werden in Tabellenform verglichen, wobei beim Vergleich von Orlon und Nylon bei ersterem die überragende Falzbeständigkeit und Lichtbeständigkeit und der auch bei geringer Beanspruchung hohe Elastizitätsmodul und die geringere Scheuerfestigkeit auffällt. Für das Verspinnen von Orlon (Polyakrylnitril) aus Lösungsmitteln eignen sich außer dem bekannten Dimethylformamid u. a. das zyklische Tetramethylensulfon und m- und p-Nitrophenol; bei dem anscheinend günstigeren Naßspinnverfahren fungiert heißes Glyzerin als Fällbad. Der Fasermantel unterscheidet sich vom (winzige Vakuolen enthaltenden) Faserinnern. Anfärbeschwierigkeiten können durch Vorbehandlung mit Quellung fördernden Agenzien behoben werden. Kautschuk wird zum Faserrohstoff, wenn man die Zahl der Freiheitsgrade (die freie Drehbarkeit der Makromolekülketten) durch (Raum-beanspruchende) Anlagerung von Halogenen u. dgl. einschränkt. Der Umstand, daß Vinylpolymere im Gegensatz zu den Polymeren des Vinylidens im allgemeinen kein kristallines Verhalten zeigen, wird darauf zurückgeführt, daß auch dann, wenn es festliegt, ob eine Kopf-Kopf oder Kopf-Schwanz-Polymerisation stattfindet, noch zwei Anordnungsmöglichkeiten bestehen, deren Aufeinanderfolgen vom Zufall abhängt.

Sippel (Freiburg i. Br.)

III. Kolloidforschung

Svedberg, The.-Uppsala, **Riesenmoleküle in Lösung.** (Chem. and Engineer. News **27**, 3180, 1949).

Anläßlich der Verleihung der Franklin-Medaille (Philadelphia 1949) ließ Svedberg diesen kurzen Bericht über seine mittels der Ultrazentrifuge ausgeführten Studien verlesen.

L. Hock (Marburg/L.)

Hosemann, R.-Treysa, **Kristallitgrößenbestimmung in Hochmolekularen. Grenzen der Laueschen Methode.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 23, 1950).

Gitterstörungen 2. Art (der integralen Linienbreite der Kristallreflexe) können im wesentlichen als flüssigkeitsstatistische Gitterstörungen erklärt werden, wie eine mathematische Behandlung des eindimensionalen Modellgitters durch den Vf. gezeigt hat (Z. Phys. **127**, 16, 1950 und Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **53**, 331, 1950). Unter Ausdehnung dieser Berechnungen auf das dreidimensionale Gitter wird gezeigt, unter welchen Voraussetzungen die klassischen Betrachtungen (Laue-Methode) anwendbar sind bzw. auf Form und Größe von Partikeln geschlossen werden darf. Der Zentralfleck bzw. die Kleinwinkelstreuung erlaubt auch bei großen Gitterstörungen eine Partikelgrößenbestimmung. Die Komplikationen, welche durch die Uneinheitlichkeit der Partikelgrößen vieler makromolekularer Stoffe entstehen, müssen weiteren Untersuchungen vorbehalten werden.

Sippel (Freiburg i. B.)

Stuart, H. A.-Hannover, **Physikalische Methoden zur Bestimmung der Größe und Form von Fadenmolekülen in Lösung.** (Die Makromol. Chem. **3,** 176, 1949).

Überblick über die wichtigsten physikalischen Erscheinungen in Lösungen von Fadenmolekülen. Besprochen werden im einzelnen die Sedimentation, Diffusion, dielektrische Polarisation, elektrische und magnetische Doppelbrechung, Strömungsdoppelbrechung, innere Reibung und Lichtstreuung. In jedem Fall wird die Abhängigkeit der betr. Kenngröße vom Molekulargewicht und von der Form (Stäbchen, gestreckter Faden, Knäuel) diskutiert. Zur Bestimmung von Verzweigungen eignen sich Methoden (z. B. Kerr-Effekt) oder Kombinationen (z. B. aus Strömungsdoppelbrechung und innerer Reibung), die vom Polymerisationsgrad unabhängig sind.

H. Corte (Mannheim)

Schulz, G. V.-Mainz, **Probleme der Größe und Gestalt von Makromolekülen.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54,** 13, 1950).

Vf. gibt eine Übersicht über die geschichtliche Entwicklung der Begriffe „Makromolekül" und „makromolekulare Verbindung" und weist auf gewisse begriffliche Schwierigkeiten hin, die sich durch die Unschärfe des Begriffs der Hauptvalenz ergeben. Varianten der Polymolekularität bzw. der polymolekularen Stoffe ergeben sich einerseits durch das Vorliegen verschiedenartiger Verteilungsfunktionen (stetiger bzw. diskontinuierlicher), anderseits durch Varianten des Polymerisationsvorganges (Polymerisation von Äthylenderivaten in 1, 2, 1, 2- bzw. 1, 2, 2, 1-Stellung, Mischpolymerisation, Kettenverzweigung). Diese Möglichkeiten führen zu Isomerenzahlen, die um viele Größenordnungen über der Loschmidtschen Zahl liegen, bzw. zu dem Schluß, daß kein Makromolekül dem andern gleich ist. Ein Einteilungsprinzip für die „chemische Gestalt" ergibt sich einerseits ausgehend von der „Funktionalität" (der Anzahl reaktionsfähiger Stellen) des Monomeren, anderseits ausgehend von dem Gestalttyp der Polymeren (Ringmoleküle, lineare, verzweigte und vernetzte Ketten). Hinsichtlich der „physikalischen Gestalt" wird zwischen „korpuskularen Molekülen" (gefalteten Eiweißmolekülen) und „linearen (gestreckten oder geknäuelten) Molekülen" unterschieden.

Sippel (Freiburg i. Br.)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Lummerzheim, H.-Berlin-Grunewald, **Internationale Dezimal-Klassifikation.** (Dtsch. Chem. Z. **1,** 14, 1949).

Eine kurze Einführung in das Ordnungssystem. (Drei Seiten, mit Beispielen).

Hock (Marburg/Lahn)

Hall, C. E.-Cambridge, Mass., **Dunkelfeld-Elektronenmikroskopie I—II.** (J. Appl. Phys. **19,** 198 und 271, 1948).

I. Die mit Testobjekten (aufgedampfte Filme mit kleinen Kristalliten) eine Auflösung von 50 Å erreichende Vorrichtung wird außerdem an MgO, kolloidem Au, Graphit, Zinkoxyd, Ton, Ag usw. und vielen aufgedampften Metallfilmen erprobt. Der Vorzug der Methode liegt bei Untersuchungen der Größe, Lokalisierung und anderer Merkmale kristalliner Anteile.

II. Bei Anwendung der Methode auf Graphit gefundene anomale Intensitäten werden auf Streuung durch parallele Molekelebenen (röntgenographisch bekannt durch J. Biscoe u. B. E. Warren 1942) zurückgeführt. Nach fortgesetztem Erhitzen treten zahlreiche Beugungsbilder auf, welche auf das Vorkommen von Kristalliten zwischen 20 und 90 Å hindeuten.

Pfeiffer (Bremen)

Sriknatan, B. S. u. V. Krishnan-Bengal Kommunity Res. Inst. Kalkutta, Ind. **Chromatographische Bestimmung von Legierungen. I. Kupfer in Messing und Bronze.** (J. Indian chem. Soc. **26,** 415, 1949).

Es wird angegeben, wie Kupferionen in Messing und Bronze mit einer Genauigkeit von 99% chromatographisch bestimmt werden können.

A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Tiselius, A.-Stockholm, **Elektrophorese und Adsorptionsanalyse als Hilfsmittel zur Untersuchung hochmolekularer Stoffe und ihrer Zerfallsprodukte.** (Naturwiss. **37,** 25, 1950).

In diesem Nobel-Vortrag 1948 wird gezeigt, wie das Bedürfnis nach spezifischen, schonenden Trennverfahren zwischen Hochmolekularen zu vielerlei Verbesserungen der Elektrophoresetechnik bis zu seiner Apparatur für Schlierenoptik 1937 und weiterhin seit 1940 zu planvollem Anwenden von Tswetts chromatographischer Analyse geführt hat, welche Fortschritte bereits erzielt wurden, welche Wünsche auf dem Spezialgebiet aber noch zu erfüllen blieben. Zu den mit verschiedenen Füllmitteln und Gelen Konvektionen vermeidenden Verfahren der Elektrophorese werden nur Literaturhinweise gegeben.

Pfeiffer (Bremen)

Bolduan O. E. A. und R. S. Bear-Cambridge, Mass., **Wirksame Anwendung parallelisierender Aperturen in Kleinwinkel-Röntgenstrahlenbeugungs-Kameras.** (J. Appl. Phys. **20,** 983, 1949).

Diese gerade für makromolekulare und kolloide Systeme wichtige Vorrichtung, von der je nach der Beschaffenheit der Beugungsspektra zwei Typen unterschieden werden, setzt eine Reihe von Anforderungen an die Kamera voraus, die hier behandelt werden, und erfordert ganz bestimmte Dimensionen derselben. Geometrie der Parallelisierung und die Frage ausreichender Intensität der abgebeugten Röntgenstrahlen werden ebenso besprochen wie die mathematischen Bedingungen für kreissymmetrische, Spalt- und Rechteckparallelisierung der Strahlen. Endlich wird eine Reihe von Anordnungen für die Untersuchung von Faserproteinen (Kollagen) beschrieben.

Pfeiffer (Bremen)

Tollert, H.-Clausthal, **Über einen Strömungsdiffusionseffekt in Lösungen und Gasgemischen.** (Naturwiss. **37,** 41, 1950).

Nachweis wachsender Konzentration und Dichte im Geschwindigkeitsmaximum der laminar strömenden Lösungen; der in der Gasphase für Gasgemische ein Analogon zeigende Effekt bekommt Bedeutung für das H. Falkenhagensche Viskositätsgesetz.

Pfeiffer (Bremen)

VI. Biochemie und Medizin

Jirgensons, B.-Manchester, Engl., **Die Denaturierung von Pflanzenproteinen. II.** Zunahme der Viskosität und Reduzierfähigkeit (verfolgt durch Titration mit Jod) bei der Denaturierung. (J. Polymer Sci. **4**, 545, 1949).

Die Viskosität und Reduzierfähigkeit von Legumin grüner Erbsen und Bohnen wurde in Lösungen verschiedener Salze bestimmt. Diese Werte sind bei Neutralsalzen niedrig, bei Kaliumthiozyanat u. ä. hoch. In Lösungen mit 2—30% Äthyl- oder Propylalkohol und z. B. Kalziumchlorid findet keine Denaturierung statt. Bei großer Leguminkonzentration werden die Salzlösungen mit hohem Propylalkoholgehalt langsam viskoser. Daraus wird geschlossen, daß hierbei die hohe Viskosität nicht mit dem Aufwickeln des Knäuels von nativem Legumin, sondern mit einer Wechselwirkung zwischen Lösungsmittelmolekülen und Legumin zusammenhängt. Eine Auflockerung und Bildung längerer Teilchen wird bei Thiozyanat, Salizylat und Netzmitteln angenommen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Breitenbach, J. W. und F. Richter-Wien, **Die Bildung makromolekularer Peptide aus Phenylalanin-N-Karbonsäureanhydrid und Sarkosin-N-Karbonsäureanhydrid.** (Makromol. Chem. **4**, 262, 1950).

Die Verfasser beschreiben die autokatalytische Bildung von Polypeptiden aus d,l-Phenylalanin-N-Karbonsäureanhydrid in indifferenten Lösungsmitteln, die kinetisch von der Vinylpolymerisation abweicht. (Das Anhydrid hat auf die Styrolpolymerisation beschleunigende Wirkung, jedoch nicht auf Vinylchlorid). Die in Benzol und Nitrobenzol erhaltenen Polypeptide unterscheiden sich in ihrem Löslichkeitsverhalten. Durch Fällung mit Alkoholen wird die Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskosität der in Benzollösung erhaltenen Polypeptide charakteristisch und irreversibel beeinflußt: bei alkoholgefällten Produkten unvergleichlich steileres Ansteigen der η_{sp}/c-Werte mit der Konzentration. Eine Erklärung für diese Erscheinungen wird diskutiert. Während der Polymerisation wachsen die zuerst gebildeten kurzkettigen Polypeptide bis zu Molekulargewichten von ca. 670000 weiter (osmotische Messungen). d,l-Sarkosin-N-Karbonsäureanhydrid gibt unter ähnlichen Bedingungen hygroskopische, in Wasser und Alkohol lösliche Polypeptide mit Molekulargewichten von 5860 (osmotisch in Wasser).

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Schmitt, W. und R. Purrmann, **Amidkettentheorie I. Interpretation biologischer Eiweißfunktionen.** (Z. Naturforsch. **3b**, 411, 1948).

Grundlage der Theorie der „Energiewanderung" in der Zelle ist die „Amidkette", wie die Verknüpfung von Säureamidgruppen durch Wasserstoffbrücken genannt wird. Aus den theoretischen Überlegungen ergeben sich Erklärungen für experimentelle Befunde bei Assimilation, bei Zellatmung, Muskelkontraktion, Tätigkeit des elektrischen Organs der Fische und der Nervenreizleitung. Die Einführung des Begriffs „elektroduktiles System", worunter eine charakteristische Atomgruppierung verstanden wird, erlaubt einen Zusammenhang gewisser photosensibilisierter Vorgänge mit der Kohlensäureassimilation und bestimmten Eiweißfunktionen zu sehen.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Schramm, G.-Tübingen, **Zur Chemie des Mutationsvorganges beim Tabakmosaik-Virus.** (Z. Naturforschg. **3b**, 320, 1948).

An zwei Stämmen des Tabakmosaikvirus und ihren Mutanten wurden verschiedene Untersuchungen angestellt mit dem Ziele, näheren Einblick in ihre chemischen Unterschiede und den Vorgang der strukturellen Umwandlung bei der Mutation zu erhalten. Serologische Untersuchungen zeigten, daß bei der Mutation eine übereinstimmende Änderung eingetreten ist, indem serologisch aktive Gruppen, die auch in den Stammformen vorkommen, in quantitativ geringerem Maße vorhanden sind. Die Mutanten besitzen nach ihrem elektrophoretischen Verhalten eine geringere Anzahl von Säuregruppen, die oberhalb p_H 6 dissoziationsfähig sind. Die Analyse zeigte aber keine Veränderung des Gehaltes an Nucleinsäure (UV-Adsorption), an sauren, basischen oder aromatischen Aminosäuren, noch an Säureamid-N (chromatographisch). Verf. nimmt an, daß der Mutationsvorgang in einer Umfaltung der Polypeptidkette im Eiweißanteil besteht, die dazu führt, daß die Nucleinsäure in den Mutanten fester an das Protein gebunden ist als in den Anfangsformen. Hierfür sprechen auch die Versuche zur schonenden alkalischen Spaltung der Virusstämme. Bei den Mutanten ist die Nucleinsäure schwerer abspaltbar (Ultrazentrifuge und Elektrophorese).

Rauen (Frankfurt a. M.)

Kausche, G. A. und H. Haardick-Heidelberg, **Über die Aufnahme von radioaktivem Phosphorisotop P^{32}_{15} durch Colibakterien.** (Z. Naturforschg. **3a**, 433, 1948).

Anorganischer Radiophosphor wurde in gewichtslosen Mengen mit einer Aktivität von etwa 10000 T/min. cm^3, d. h. der Anzahl der pro Minute in 1 cm^3 Lsg. vom Zählrohr angezeigten Teilchen, den Fleischbazillen oder dem synthetischen Nährboden nach Friedlein zugesetzt und mit Colibakterien beimpft. Das Bakterienwachstum wurde elektrophotometrisch, in Ausstrichzählungen und Plattenkulturen, die Radioaktivität mit dem Geiger-Müller-Zähler bestimmt. Colibakterien nehmen 35% des angebotenen P^{32} auf und zwar zeitlich parallel zur Wachstumsrate. Vom aufgenommenen P^{32} sind nur 3,5% dialysierbar. Diese Menge entspricht dem durch lebende Bakterien bei ruhendem Stoffwechsel durch Ionenaustausch aufgenommenen P. Eine feste Elektroadsorption an Membranen findet nicht statt. Abgetötete Bakterien halten den P^{32} fest.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Kausche, G. A. und F. Hahn-Heidelberg, **Über stöchiometrische Farbstoffverbindungen des Tabakmosaikvirusproteins.** (Z. Naturforschg. **3a**, 437, 1948).

Mit der Methode von H. Fraenkel-Conrat und M. Cooper (J. biol. Chem. **154**, 239, 1944, Versetzen von Eiweißlösungen bei p_H 2,2 mit 0,1% Orange-G-Lösung oder bei p_H 11,5 mit 0,2% Safranin-T-Lösung, Abzentrifugieren der Eiweißfarbstoffällung und kolorimetrischer Zurückbestimmung des nicht gebundenen Farbstoffs) werden die Anzahlen saurer und basischer Gruppen einer Tabakmosaikmolekel bestimmt. Hochgereinigte Viruspräparate besitzen hiernach 14200 $\pm$ 1200 basische und 45000 $\pm$ 3000 saure Gruppen. Dabei wurde ein Molekulargewicht von $40 \cdot 10^6$ zugrunde gelegt. Das nucleinsäure-freie Protein enthält 24800 $\pm$ 1200 basische und 40500 $\pm$ 3800 saure Gruppen, die Nucleinsäure 12000 $\pm$ 2000 saure Gruppen. — Im nu-

cleinsäurefreien Protein sind innerhalb der Fehlergrenze sämtliche sich aus den Analysen der basischen Aminosäuren ergebenden Anzahlen freier basischer Gruppen mit Orange G nachweisbar, im Gesamtvirus nur 54%. Die Differenz entspricht der durch die salzartige Bindung an Nucleinsäure beanspruchten Anzahl. Von den vorhandenen sauren Gruppen (aus Analysen der Dicarbonsäuren) sind mit Safranin nur 54—63% nachweisbar. Diese Differenz ist vorerst noch nicht zu erklären.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Fučik, K., Z. Prochazka u. V. Čechova, **Untersuchungen über die antikoagulierenden Substanzen.** Über einige Derivate der Di (4-Oxy) cumarinyl 1-3-essigsäure. (Bull. Soc. Chim. **1—2**, 99, 1949).

Durch Kondensation von 4-Oxycumarin mit einer elektrolytisch hergestellten Lösung von Glyoxalsäure wurde die obige Verbindung erhalten, deren Eigenschaften beschrieben werden. Ihre Ester lassen sich mit den entsprechenden Alkoholen unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff erhalten. Alle Ester bilden Salze des Diäthylamins, Triäthanolamins u. a., Epoxyd- und O-Methylderivate. Der Äthylester kann in zwei chemisch identischen Modifikationen erhalten werden, einer amorphen, die bei 151° und einer kristallisierten, die bei 173° schmilzt. Die Ester besitzen Hypoprothrombineigenschaften. Am wirksamsten ist der Äthylester.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Westphal, U. und P. Gedigk-Med. Klin. Univ. Tübingen, **Über das Verhältnis von „direktem" zu „indirektem" Bilirubin.** (Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **284**, 274, 1949).

Der p_H-Bereich, bei dem die Kupplungsreaktion des mit 0,9 proz. NaCl-Lösung verdünnten Serums und der diazotierten Sulfanilsäure stattfindet (vgl. Westphal und Gedigk, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. 283, 161, 1948) liegt bei p_H 3,8—4,1. Da in eiweißfreiem Milieu die Bildung des roten Azofarbstoffes aus Bilirubin und Diazoniumsalz erst bei p_H 5,5 bis p_H 6,6 erfolgt, kann die direkte Bilirubinreaktion im Serum nur dadurch zustandekommen, daß nicht freies sondern an Eiweiß gebundenes Bilirubin mit diazotierter Sulfanilsäure reagiert.

Es gelingt aber nicht, die Menge des direkt bestimmbaren Bilirubins durch Zusatz von Bilirubin in vitro oder durch Injektion in die Blutbahn von Versuchstieren zu steigern. Vielmehr wird praktisch nur die indirekte Bilirubinreaktion verstärkt. Auch das zum Serum ikterischer Personen oder zu Humanalbumin zugefügte Bilirubin wird fast vollständig in indirekter Form gebunden. Das „indirekte Bilirubin" läßt sich nicht durch Einwirkung von Gallensäure in „direktes Bilirubin" umwandeln.

Schultze (Marburg)

Ferry, J. D. und S. Shulman-Dep. of Chemistry, Univ. Wisconsin, **Die Umwandlungen von Fibrinogen in Fibrin.** I. Einfluß von Hydroxylverbindungen auf die Gerinnungszeit und die bei der Gerinnung auftretende Opaleszenz. (J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3198, 1949).

Das bei den Versuchen benutzte Rinderfibrinogen unterscheidet sich von menschlichem Fibrinogen durch eine etwa doppelt so lange Gerinnungszeit und einen ebenfalls um das Doppelte erhöhten Opaleszenzgrad nach Versetzen 0,5 proz. Lösungen bei p_H 6,3 und bei einer Ionenstärke von 0,45 mit gleichen Thrombinmengen. Bei Anwesenheit von Hydroxylverbindungen wird die Gerinnungszeit in Abhängigkeit von ihrer Konstitution in der Regel mehr oder weniger stark verlängert. Dabei ist die Abhängigkeit von der Konzentration in bestimmten Grenzen eine lineare. Der Erhöhung der Gerinnungszeit läuft eine Verminderung der bei konstanten Zeiten gemessenen optischen Dichte des Gerinnungsmilieus parallel. Am stärksten gerinnungsverzögernd wirken Hexa- und Pentamethylenglykol und β, β'-Dioxydiaethylsulfid. Dialysierversuche zeigen, daß durch diese Substanzen, die in mäßigen Konzentrationen eine vollständige Gerinnungshemmung hervorrufen können, weder das Fibrinogen noch das Thrombin irreversibel verändert werden. Es wird daher eine durch van der Waalssche Kräfte bewirkte Assoziation der Alkohole an Fibrinogen angenommenn, derzufolge die Polymerisation des Fibrinogens zu Fibrin sterisch behindert wird.

Von den 25 untersuchten Hydroxylverbindungen nehmen Stärke und Polyvinylalkohol insofern eine Sonderstellung ein, als sie die Gerinnungszeit verkürzen.

Schultze (Marburg)

Gebers, D. und H. J. Deuticke-Physiol. Inst. Bonn, Physiol. Chem. Inst. Göttingen, **Über die Löslichkeit der Proteine des Kaltblütlermuskels in verschiedenen Extraktionsgemischen.** (Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **284**, 55, 1949).

KJ und in geringerem Ausmaß KBr wirken löslichkeitserhöhend auf frische Froschmuskelproteine bei p_H 7,2 (Phosphatpuffer). Auf gealterte Muskelproteine wirkt Jodid weniger stark auf die Löslichkeit. Der Unterschied in der Löslichkeit frischer und gealterter Muskel tritt besonders deutlich in Gegenwart höherer Rhodanidkonzentrationen zutage, die auf die lebensfrischen Proteine löslichkeitsfördernd, auf die gealterten -hemmend wirken. Sulfosalicylat steigert die Löslichkeit des nativen Muskelbreis stärker als die des gealterten. Bei p_H 4,2 (Azetatpuffer) verläuft der Einfluß der Salze auf die Löslichkeit entgegengesetzt wie bei p_H 7,2. Künstlich ermüdete Muskeln verhalten sich bezüglich ihrer Löslichkeit in gepufferten Salzlösungen wie die gealterten Muskelproteine.

Besonders stark wird die Löslichkeit der Muskeleiweißkörper bei p_H 7,2 durch die Kaliumsalze der Adenylpyrophosphorsäure, Adenylsäure und Inosinsäure gesteigert, so daß man zu der Annahme berechtigt ist, daß die fermentativen Umsetzungen der Adenylpyrophosphorsäure durch den tätigen Muskel von Änderungen des physikalisch chemischen Zustandes der Muskelproteine begleitet werden.

Schultze (Marburg)

Mönninghoff, G.-Physiol. Inst. Bonn und Physiol. Chem. Inst. Göttingen, **Über den Einfluß der Phenylurethannarkose auf die Löslichkeit der Proteine im isolierten Froschmuskel.** (Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **284**, 79, 1949).

Der isolierte Froschmuskel (Gastrocnemius) verliert bekanntlich beim Aufbewahren in einer mit 0,05% Phenylurethan versetzten Ringer- oder Bendalösung seine Reizempfindlichkeit. Diesem Vorgang läuft eine physiko-chemische Zustandsänderung der Muskelproteine parallel, die sich quantitativ durch die Bestimmung der Proteinlöslichkeit nach Deuticke (vorstehendes Referat) erfassen läßt. Nach Entfernung des Narkotikums steigt die zuvor verminderte Löslichkeit wieder an, die Reversion der Löslichkeit steht aber zu der

allmählich wiederkehrenden Reizempfindlichkeit nicht in einem direkten Abhängigkeitsverhältnis.
Schultze (Marburg)

Scatchard G. und E. Sackmann Black-Inst. of Technol., Cambridge, Massachusetts, **Die Wirkung von Salzen auf die isoelektrischen und isoionischen Punkte von Proteinen.** (J. Physic. Coll. sic. Coll. Chemistry **53,** 88, 1949).

Der „isoelektrische Punkt" charakterisiert bekanntlich einen p_H-Wert, bei dem die Beweglichkeit eines reinen Proteins im elektrischen Feld gleich Null ist. Infolge einer selektiven Anionenadsorption kann sich in Gegenwart von Neutralsalzen eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes nach einem niedrigeren p_H ergeben.

Als „isoionischen Punkt" definieren die Autoren neuerdings denjenigen Zustand eines Proteins (oder eines Proteingemisches), bei dem nach optimaler Elektrodialyse außer H- und OH-Ionen keine anderen nicht kolloiden Ionen vorhanden sind. Untersuchungen mit fünfmal umkristallisiertem menschlichen Serumalbumin führen zu dem Ergebnis, daß der mit der Glaselektrode gemessene isoionische Punkt (p_H 4,88) durch einen Zusatz verschiedener Natriumsalze nach höheren p_H-Werten hin verschoben wird. Δp_H nimmt im Bereich stark verdünnter Salzlösungen in der Reihenfolge Chlorid, Fluorid, Bromid, Nitrat, Jodid, Rhodanid, Perchlorat, p-Toluolsulfonat, Trichlorazetat zu. In etwas konzentrierteren Lösungen findet bei Fluorid und Perchlorat ein Stellungswechsel innerhalb der Reihe statt. Während der Anioneneffekt sehr erheblich ist, macht sich bei Alkalichloriden eine nur mäßige Erhöhung des isoionischen Punktes in der Reihe Na, K, Li bemerkbar. Alkylsubstituierte Ammoniumjodide verhalten sich wie Natriumjodid. Die Erdalkalikationen Mg, Ca und Sr verhalten sich noch wesentlich indifferenter als die Natriumionen, so daß ihre Bindung an Albumin ausgeschlossen werden kann.

Zur Berechnung der Zahl der Anionen, die von einem Mol Protein gebunden werden, benutzen die Verfasser Daten aus einer noch nicht veröffentlichten Arbeit von Scheinberg und Armstrong.
Schultze (Marburg)

Langenbeck, W.-Rostock, **Zur Theorie der Enzymwirkungen.** (Naturwiss. **37,** 44, 1950).

Primäre Amine, Isatinderivate und o-Chinone, sekundäre Amine, oxo-Alkohole, Hämine und Parahämatine lassen sich durch Einführen in die Molekel des Katalysators in ihrer Wirkung erheblich steigern. Durch Anwendung solcher Ergebnisse auf die Theorie der Enzymwirkungen wird die Anschauung begründet, daß sich die Wirkung der aktivierenden Gruppen in den Co- und Apofermenten entweder auf eine fest gebundene aktive Gruppe oder auf ein Coferment, wahrscheinlich auch auf Häminfermente, überträgt. Die Auffassung steht mit G. Scheibes Darstellung der Energieübertragung in Proteinen in Einklang, würde aber von deren Ablehnung nicht berührt.
Pfeiffer (Bremen)

Engelhard, H. und Th. Houtermans-Göttingen, **Über den Absterbevorgang bei Bakterien und Sporen unter der Einwirkung chemischer Agenzien.** (Z. Naturforsch. **5b,** 30, 1950).

Die experimentelle Abhängigkeit der nach mikroskopischem Verfahren (Plattenzählung aber abgelehnt) ermittelten Absterbezeit (Exponentialkurven) bei konstanter Giftkonzentration (Phenol, $HgCl_2$, $AgNO_3$, Formaldehyd, an Bakterien und Sporen der subtilis-Gruppe) und die Abhängigkeit von der Konzentration des Giftes bei konstanter Zeit in S-förmigen Kurven (gleiche Objekte) widersprechen der verbreiteten Deutung der Abtötung als Eintrefferwirkung, lassen sich aber vielleicht mit einem Mehrtreffer-Modell erklären, welches unter anderem ein starkes Restitutionsvermögen der Objekte annimmt.
Pfeiffer (Bremen)

Jung, Fr.-Würzburg-Berlin/Buch, **Über die hämolytische Wirkung des Arsenwasserstoffs.** (Arch. exper. Path. u. Pharmak. **204,** 604, 1947).

An menschlichen und Katzen-Erythrozyten beruht die Wirkung nicht auf dem kolloiden As, sondern auf Umsetzung des AsH_3 in den Zellen; als Nebenreaktion kommt es zu Denaturierung am Membraneiweiß (elektronenmikroskopischer Nachweis). Bei intensiver Behandlung treten im Innern Heinzsche Körperchen als Hämoglobinausfällung auf.
Pfeiffer (Bremen)

Keller, R.-New York und B. Chiego, **Unsichtbare Zirkulationen.** (Exper. Medic. a. Surgery **7,** 217, 1949).

Mit Färbungsversuchen stark verschiedener Farbtönung gleich geladener Farbstoffe ($^1/_{1000}$ bis $^1/_{2000}$) wird die Auffassung gestützt, daß biochemisch und physikalisch wichtige Substanzen teils zu Bewegungen in die Zelle (K, Phosphate, Sulfate, Mehrzahl der Hormone, Nahrungsstoffe, Vitamine, Enzyme), teils in entgegengesetzter Richtung (Wasser, NaCl, Jodide, Thiozyanate, Bromide, Fluoride) neigen. So speichert die Thyroidea nicht nur J, sondern zieht auch Na, Br, As, Al, Cl, Ca an. Die lyophilen Serien werden in eine biologisch elektro-positive und eine -negative Hälfte geteilt. Weitere Versuche betreffen die Nierenexkretion einschl. Ausscheidung der Vakuolen bei Protozoen, vor allem aber den Stoffwechsel bei Diabetes. Die Methoden der radioaktiven Substanzen und der Ultraviolettstrahlen können die Zweiteilung der Stoffe, ja die Teilung des Körpers in einen negativen Raum (Milz, Haut, Thymus, Speicheldrüse) und einen positiven (Leber, Skelettmuskulatur, Gehirn) bestätigen. Unsichtbare Zirkulationen in der einen oder andern Richtung sind allgemein verbreitet.
Pfeiffer (Bremen)

Keller, R.-New York und B. Chiego, **Elektrische Kräfte im Verdauungstrakt.** (Rev. Gastro-Enterology **15,** 561, 1948).

Die elektrostatische Energie wird als Franklin-Kraft angesprochen und dem Galvanismus gegenübergestellt. Mittels Färbungsversuchen und Messungen an einem hier neu beschriebenen Elektrometer (Gewebe gegen After) wird neben hydrostatischen und osmotischen Kräften der vielfältige Einfluß des Franklinismus auf Sekretionen und Exkretionen des Darmkanals aufgezeigt (Brunnersche Drüsen, Lieberkühnsche Krypten, überhaupt die Ladungsverteilung von Darm, Niere, Schweißdrüsen, Brustdrüsen, Unterscheidung von Elektroosmose und Kataphorese, aber auch Sekretion unter Anziehung von Molekülhälften und Bedeutung der Säurereste neben den H·).
Pfeiffer (Bremen)

Schlubach, H. H. und H. P. Hoffmann-Walbeck-Hamburg, **Über das native Pektin.** (Makromol. Chem. **4**, 5, 1949).

Durch Einhaltung bestimmter Bedingungen (geeigneter Reifezustand der Früchte, Ausschaltung der Enzymtätigkeit, niedrige Extraktionstemperaturen, Extraktion in annähernd neutralem Medium) gelingt es, aus Apfelfruchtfleisch Pektin-Anteile zu erhalten, (nach fraktionierter Fällung der durch schonende Nitrierung erhaltenen Nitrate), die bis zu 1800 Galakturonsäureeinheiten bei einem Methoxylgehalt von 92% enthalten. Im Apfelfruchtfleisch kommen also Pektine vor, die in ihrer Zusammensetzung dem hypothetischen Grundstoff sehr nahe kommen. Das im Apfelsaft enthaltene „freie" Pektin hat nur einen Polymerisationsgrad von 1200 bei 89% Höchstwert des Methoxylgehaltes.

F. Bergmann (Ffm.-Höchst)

Henglein, F. A., H. Krüssig und A. Steimmig-Karlsruhe, **Der Phosphorsäuregehalt von Pektinen.** (Makromol. Chem. **4**, 78, 1949).

Fällungen, Extraktionen und Dialysen von Apfel- und Rübenpektinen haben ergeben, daß ein Teil des in der Asche der Pektine vorhandenen P_2O_5-Gehalts von anorganischen und organischen Begleitstoffen (Phosphatiden) herrührt, wobei ein Teil der anorganisch gebundenen Phosphorsäure im Protopektin vielleicht über mehrwertige Metallionen an die Karboxylgruppen des Pektins gebunden ist. Ein Restteil der Phosphorsäure ist jedoch esterartig an die OH-Gruppen des Pektins gebunden, sehr wahrscheinlich unter Brückenbildung zwischen benachbarten Ketten. Es wird ein Modell des Aufbaus des Protopektins gebracht, in welchem die zahlreichen Vernetzungsmöglichkeiten sowie die durch neuere Karlsruher Arbeiten wahrscheinlich gemachte Einpolymerisierung von Zuckern in die Polygalakturonsäurekette des Pektins erläutert wird.

F. Bergmann (Ffm.-Höchst)

Breckheimer-Beyrich, H.-Gießen, **Über die Wirkung zentrifugaler Kräfte auf das Protoplasma von Nitella flexilis.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **62**, 55, 1949).

Mittels eines Zentrifugenmikroskops wird bei Beschleunigung von 400 g Verlagerung des Plasmas in $^1/_3$—1 Min. und eine Scheidung desselben in eine spezifisch schwerere, trüb-glasige A-Komponente und eine schaumige B-Komponente, in welcher wiederum ein verdichteter C-Ballen auftritt, gefunden. Der B-Anteil restituiert seine Bewegung schon bei 30 g in 25 Sek. Mehrmaliges Schleudern (bis 4- od. 5mal) erleichtert die Verlagerung. Trotz Steigerung der Beschleunigung bis auf 625 g werden ungeschädigte Plastiden nicht verlagert.

Pfeiffer (Bremen)

Dürken, A.-Münster, **Über die Wirkung der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auf die Ohranlage bei Triton alpestris.** (Naturwiss. **36**, 347 1949).

Aus den Versuchen wird gefolgert, daß weder Kern noch Cytoplasma in ihrer Grundsubstanz durch die Strahlung irreversibel verändert zu werden braucht, daß vielmehr nur die Plastosomen (Chondriosomen) so betroffen werden und diese damit die Differenzierungspotenzen bestimmen, so daß UV-Bestrahlung zur Erforschung der plasmatischen Eigenschaften Bedeutung bekommen kann.

Pfeiffer (Bremen)

Holzapfel, L. und W. Engel-Dahlem, **Nachweis der Galaktose als charakteristische Adsorptionskomponente an Asbest XIV.** (Naturwiss. **36**, 375, 1949).

Ergänzend zu Unterschieden bei spezifischer Adsorption von Lipoidkomponenten aus Blut an Quarz bzw. Asbest (ebend. **35**, 314, 1948) werden hier qualitative Unterschiede der beiden Adsorbentien mitgeteilt, indem mit Asbest nicht nach Fällen des Eiweißes mit Methanol extrahierbares Cholesterin, wohl aber Galaktose in der Methanolfraktion erhalten worden ist. Das weist neben den bisher bekannten Lipodien und Phosphatiden auf eine Adsorption der Galaktose in einer methanollöslichen Verbindung am Asbest hin.

Pfeiffer (Bremen)

Hartmann, F.-Göttingen, **Der Einfluß von Eiweißen auf ein Cholesterinsol.** (Naturwiss. **36**, 378, 1949).

An dem durch Verdünnen von 5 cm^3 Sol in Methanol mit 95 cm^3 0,9% NaCl erhaltenen Präparat, das im Verhältnis 5 : 2 mit 3% Lösungen von Humanalbumin, -globulin, -fibrinogen oder Eieralbumin versetzt worden ist, werden Trübungs- und Flockungsmessungen angestellt. Kein Eiweiß wird durch Methanol gefällt, auch nicht durch Bilirubin und Gallensäuren. Das Cholesterinsol flockt spontan nach 40 Std., wobei das menschliche Albumin Schutzkolloidwirkung zeigt, während die andern Eiweiße in der Folge Globulin < Eieralbumin < Fibrinogen fällend wirken. Die Stabilität des Sols hängt von der negativen Ladung und dem Solvatwasser der sich mit Humanalbumin umgebenden Molekeln ab; weniger geladenen Eiweißen mit geringerer Solvathülle fehlt bei dem weiten Abstand der freien Gruppen die Schutzwirkung. Ladungsausgleich ergibt sich besonders leicht bei Eiweißen mit hohem Gehalt an basischen Gruppen. In normaler Galle unterbleibt Fällung durch ausreichenden Albumingehalt, der aufhört bei Schädigung des Parenchyms oder Zunahme von Globulin und Fibrinogen infolge von Gallenblasenschädigungen.

Pfeiffer (Bremen)

Ohlmeyer, P.-Tübingen, **Experimentelle Bindung von Eiweißkörpern an Zellkerne und Nucleinsäuren.** (Z. Naturforsch. **4 b**, 263, 1949).

Infolge Gehalt an Nucleinsäuren binden isolierte Zellkerne Prostata-Phosphatase bei p_H 4,5 und setzen die enzymatische Wirksamkeit herab. Bei p_H-Steigerung oder bei Zusatz von verdrängend wirkendem Eiweiß kann die Fermentaktivität wieder erhöht werden. Für die gebrauchten Eiweiße werden zahlenmäßige Unterlagen der Wirksamkeit mitgeteilt. Jedenfalls kann die durch Nucleinsäuren beherrschte Fermenttätigkeit der Zelle durch p_H-Verschiebung und durch zahlreiche Eiweiße je nach deren Menge und Art reguliert werden.

Pfeiffer (Bremen)

Jost, W.-Marburg, **Ein physiologisches Diffusionsproblem.** (Z. Naturforsch. **4 b**, 318, 1949).

Beim Pneumothorax wird durch O_2-Verbrauch im Körper und annähernde Konstanz des Gesamtdruckes in der Pleurahöhle die relative Zusammensetzung der Luft verschoben, so daß trotz Unterdruckes für O_2 und N_2 ein Partialdruck-Gefälle entsteht, welches die Diffusion verursacht. Die abgeleitete Integro-Differentialgleichung dient zur Abschätzung der Einstelldauer eines stationären Zustands seit Beginn und führt mit der Annahme

einer Membrandicke von einigen Zehntelmillimetern zu plausiblen Werten des Verschwindens der Luft aus der Pleurahöhle.
Pfeiffer (Bremen)

Keller, R.-New York, **Untersuchung elektrischer Erscheinungen in lebenden Geweben mittels fluoreszierender und nicht-fluoreszierender Farbstoffe.** (Anat. Rec. **103,** 133, 1949).
Versuche mit biologisch elektro-negativem Neutralrot, Malachitgrün ($^1/_{10000}$), Methylenblau, Rhodamin B, Akriflavin ($^1/_{20000}$), positivem Uranin, Aesculin ($^1/_{5000}$) und je nach Ladung verschieden gefärbtem Primulin, Thiazolgelb und Brillantdianilgrün ($^1/_{2000}$) führen an Geweben eines Fisches, eines Salamanders und eines Frosches zum Nachweis einer Potentialdifferenz zwischen negativem Serum und positiven Gewebezellen (Kapillarwände schwach positiv). Hinsichtlich der Methode vgl. auch die vorangegangene Mitt. von Keller und B. V. Pisha, ebendort **98,** 39 (1947). Pfeiffer (Bremen)

Jung, Fr.-Würzburg-Berlin/Buch u. K. Böhm, **Über die Saponinhämolyse I.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. **207,** 144, 1949).
Quantitative Untersuchungen des Hämolysegrades roter Blutzellen und der Digitoninkonzentration ergeben die Beziehung Saponinquadrat/Zellenzahl = K (wobei die Konstante bei Menschenblut und 50% Hämolyse $1{,}2 \cdot 10^{-19}$ wird), die Suspension der roten Blutzellen verhält sich gegen eine definierte Digitoninsuspension wie ein Kollektiv. Der osmotische Druck in Digitonin-Zellmischungen bestimmt nicht den Hämolysegrad, sondern nur die -geschwindigkeit. Die bei Erhitzen auf 50° beobachtete Erhöhung der Digitoninresistenz der Blutzellen kann (?) auf Abspaltung von Teilchen beruhen. Vorhandenes Hämoglobin beeinflußt die Saponinhämolyse nicht, vor dem Versuch mit Saponin zusammengebrachtes Hämoglobin setzt bei starkem Überschuß die hämolytische Wirkung herab. Elektronenoptisch wird an den Zellmembranen nach Digitoninbehandlung die Ablösung streifenförmiger Schüppchen und später die Deformierung und Schrumpfung bis zur Denaturierung unter Strukturauflösung festgestellt; doch tritt völlige Membranauflösung nur beim Suspendieren in phys. NaCl ein.
Pfeiffer (Bremen)

Jung, Fr.-Würzburg-Berlin/Buch, **Blutstaub und Blutfäden.** (Klin. Wochschr. **27,** 232, 1949).
Elektronenoptisch werden die Gebilde als lipoid- und hämoglobinhaltige Desorganisationsprodukte roter Blutzellen erkannt und mit den von D. G. Dervichian und C. Magnant mit Saponin und Gallensäuren behandelten Koazervaten aus Myristylcholin, Na-Nucleinat und Hämoglobin verglichen. Pfeiffer (Bremen)

Jung, Fr.-Würzburg-Berlin/Buch, **Toxische Blutkörperchenveränderungen.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. **208,** 20, 1949).
Einteilung in vivo auftretender und elektronenoptisch untersuchter Veränderungen an roten Blutzellen in: typische Heinzsche Körperchen nach Vergiften mit aromatischen Nitroverbindungen und HNO_3-Estern bei Zellen mit unveränderter osmotischer Resistenz stets im Zusammenhang mit der Membran; farbstoffreichere durch Phenylhydrazin, Arsenwasserstoff und $KClO_3$ gebildete Ausfällungen von Blutfarbstoffen im Zellinnern (in Verbindung mit Alteration der Membran); durch Phenylendiamin bedingte Körperchen auf den schnell hämolysierenden Zellen, die als hämoglobingefüllte, von einer Hülle aus Stromaeiweißen umgebene „Ballons" betrachtet werden.
Pfeiffer (Bremen)

Schmitt, Fr. O.-Cambridge, Mass., **Morphologie in Muskel- und Nervenphysiologie.** (Biochim. et Biophys. Acta **4,** 68, 1950).
Ein vor allem die anglikanische Literatur verzeichnender Bericht neuerer Bemühungen, Befunde der Röntgenstrahlenbeugung und Elektronenmikroskopie auf den Gebieten der Muskelkontraktion und Nervenleitung zu kombinieren. Bei quergestreiften Muskeln geht es um die Koordinierung der Periodenlänge, die modellmäßige Nachahmung der Kontraktion, die Wirkung von Adenosintriphosphat auf Actomyosin als intermolekulare Synärese, bei der Leitung im Nerven um Bethes Färbungsversuche, elektrophysiologische und chemische „Erregungsstoffe" wie R. J. Blocks Pseudo-Nucleoprotein „Neuronin", also morphologisch nicht direkt faßbare Dinge. Was dabei dennoch morphologisch begründet werden kann, wird an Untersuchungen der Myelinscheide und des Achsenzylinders (der Neurofibrillen) geprüft (viele elektronenmikroskopische Ergebnisse), ohne daß enge Beziehungen schon zu erkennen wären. Pfeiffer (Bremen)

Hall, C. E., M. A. Jakus und F. O. Schmitt-Cambridge, Mass., **Eine Untersuchung von Querstreifungen und Myosinfilamenten im Muskel.** (Biol. Bull. **90,** 32 1946).
Formalinfixierte Skelettmuskeln zeigen nach Elektronenmikrogrammen Myofibrillen zusammengesetzt aus 50—250 Å breiten Filamenten, welche im gedehnten und kontrahierten Zustande ziemlich gerade die isotropen und anisotropen Streifen durchziehen; in den anisotropen wird eine mit der Kontraktion sich verändernde, säureartige „A-Substanz" gefunden. Die in intakten Fibrillen eine unbestimmte Länge zeigenden Myosinfilamente bekommen nach Extraktion mit schwach basischen Salzlösungen (Denaturierung) stark wechselnde Länge, gewöhnlich unter 15000 Å (!); bei einigermaßen einheitlicher Breite wechselt die Länge der Filamente auch nach dem Objekt, dem der Muskel entnommen wurde. Ein untersuchter glatter Muskel ergab keine Querstreifungen, aber eine regelmäßige Struktur der Periode um 1100 Å.
Pfeiffer (Bremen)

Schmitt, F. O. und A. R. T. Denues-Cambridge, Mass., **Physikalische Protoplasmamerkmale.** (Ann. Rev. Physiol. **10,** 1, 1948).
In diesem Überblick sei der Kolloidiker besonders auf Abschnitte über reversible Gelbildung des Plasmas, leptonische Architektur, Permeabilität der Zellwand und mancherlei elektronenmikroskopische Ergebnisse hingewiesen.
Pfeiffer (Bremen)

Marks, M. H., R. S. Bear und Ch. H. Blake-Cambridge, Mass., **Beweis der Röntgenstrahlenbeugung von kollagenen Eiweißfasern** bei Echinodermen, Coelenteraten und Poriferen. (J. exper. Zool. **111,** 55, 1949).
Der hervorragende Wert der Methode beim Vergleich ähnlicher Eiweißfasern zeigt sich, indem für Kollagene einiger Echinodermen die große Fa-

serperiode zwischen 635 und 670 (Wirbeltiere 615—680), einiger Anthozoen zwischen 665 und 675 Å beträgt, für Spongin einiger Schwammtiere allerdings nicht abgesondert werden kann; auch die relativen Intensitäten der Kleinwinkelbeugungen sind ähnlich bezeichnend. Im Vergleich mit der Gruppe von Keratin-Myosin-Epidermis-Fibrinogen sind die verwandtschaftlichen Beziehungen also recht einfach.

Pfeiffer (Bremen)

Schmitt, Fr. O.-Cambridge, Mass., **Ultrastruktur und das Problem zellulärer Organisation.** (The Harvey Lect. **40**, 249, 1944/45).

Eine der Struktureinheiten des Zellinnern ist die Eiweißfaser von einigen μ Länge und einigen hundert bis weniger als 50 Å Dicke; Eiweißfasern aggregieren in parallelen oder anastomosierenden Bündeln oder werden verwoben in Membranen. Ihr hoher Organisationsgrad ermöglicht Röntgenbeugungs- und Elektronenmikroskopie [und Polarisationsmikroskopie! — Ref.]. Die normale Zellfunktion folgt aus organisiertem Zusammenwirken aller strukturellen Komponenten, welche größenordnungsmäßig neben Biologie auch Physik und Chemie interessieren; das Ziel muß bessere Kenntnis der Molekularmorphologie sein.

Pfeiffer (Bremen)

de Robertis, E. und F. O. Schmitt-Cambridge, Mass., **Eine elektronenmikroskopische Untersuchung mit Polyomyelitisvirus infizierter Nerven.** (J. exper. Med. **90**, 283, 1949).

Schnitte aus formalinfizierten Hüftnerven des Rhesusaffen zeigen teils keine Veränderungen, in einigen Fällen aber 160—500 (im Mittel: 330) Å messende, dichte Teilchen entlang den Kanten der Neurotubuli. Die Verteilung wechselt mit der Zeit der Infizierung und weist auf eine mittlere Bewegung der Teilchen in der Größenordnung von 2 mm/h. Außer der ziemlich sicheren Verbindung der Teilchen mit der Infektion ist eine nähere Charakterisierung noch nicht möglich.

Pfeiffer (Bremen)

Östergren, G.-Stockholm, **Betrachtungen über elementare äußere Erscheinungen der Mitose.** (Hereditas **36**, 1, 1950).

Die entgegengesetzt gerichteten Chromosomenbewegungen beginnender Meta- und der Anaphase werden verstanden als Folge von Anziehungen der „Vorderseite" der Kinetochoren (Zentromeren) durch die Spindelpole gemäß steigender Stärke in wachsender Entfernung. (Ob man aber zustimmen sollte, daß Anziehung oder Abstoßung nur definitionsgemäß verschieden sind?) Aber die polwärts gerichtete Anziehung in der Anaphase ist nicht die einzige auf die Chromosomen wirkende Kraft, sondern wird durch eine große Reihe anderer Faktoren überlagert.

Pfeiffer (Bremen)

Waldschmidt-Leitz, E. u. K. Kühn-München, **Über die enzymatische Synthese von Peptidbindungen.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **285**, 23, 1950).

Die vorläufig auf die Einwirkung von Aminen auf Hippursäure beschränkten Versuche zeigen, daß Papain bei p_H 5 die Peptidsynthese zu katalysieren vermag, wenn für volle Aktivierung durch SH-Gruppen oder HCN gesorgt und O_2 ferngehalten wird. Maßgebend für die Verschiebung der Papainwirkung von der Hydrolyse zur Synthese ist außer dem Massenwirkungsgesetz die Unlöslichkeit der synthetischen Reaktionsprodukte, vor allem die chemische Natur des Amins und seine Basizität. Nach 30 Tagen beträgt beispielsweise die mit äquimolekularen Mengen Hippursäure beobachtete Synthese von Amiden bei p-Phenetidin 90%, Anilin 66%, o-Phenylendiamin 54%, o-Toluiden 20%, N-Methylanilin 0%, Ammoniak 0%.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Cremer, H.-D. und A. Tiselius-Univ. Upsala, **Elektrophorese von Eiweiß in Filtrierpapier.** (Biochem. Z. **320**, 273, 1950).

Die auch von anderer Seite (Th. Wieland, F. Turba) vorgeschlagene Methode einer konvektionsfreien Elektrophorese in Filtrierpapier wird technisch insofern auf eine neue Basis gestellt, als das Papier zur Kühlung und zur Vermeidung von Verdunstung mit Chlorbenzol überschichtet wird. Nach Beendigung der etwa 12 Stunden dauernden Elektrophorese, die bei Anwendung auf Serum nur 0,03—0,04 ccm erfordert, wird der Papierstreifen bei 100° getrocknet, mit 1% Bromphenolblau in mit $HgCl_2$ gesättigtem 96% Alkohol angefärbt, und zum qualitativen Nachweis der Serumeiweißkörper der Farbstoff von den nicht mit Eiweiß imprägnierten Papierstellen durch $HgCl_2$-haltigen Methyl- und Äthylalkohol, hierauf durch reinen Methylalkohol und Äther entfernt. Eine quantitative Bestimmung wird durch kolorimetrische Bestimmung der durch Zerschneiden des Papierstreifens isolierten eiweißhaltigen Farbbezirke nach Elution des Farbstoffs mit Hilfe von 5% Natriumkarbonat enthaltendem 50proz. Methanol ermöglicht. Die gefundenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Fraktionen stimmen größenordnungsmäßig mit denen der freien Elektrophorese überein. (Verzögerung durch die benutzte Papiersorte 4%).

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Zahn, H. und K. Kohler-Heidelberg, **Über die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Skleroproteine I.** (Z. Naturforsch. **5b**, 137, 1950).

Die bisher unbekannte Röntgeninterferenz entsprechend einem Netzebenenabstand von 36—40 Å bei nitrierter Seide und die verstärkten Kleinwinkelinterferenzen nitrierter Keratinfasern auf dem Äquator bei 40 und 83 (durch Quellen in Wasser aufgeweitet zu 44 und 90) Å sind vielleicht mit intermolekularen Perioden in Verbindung zu bringen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ziegenspeck, H.-Augsburg, **Fluoroskopische Versuche über die Durchlässigkeit der Endodermen der Stengel und Wedel der Gefäßkryptogamen und deren Vorkommen im Vergleich mit stomatären Hydathoden und Wassergruben.** (Biol. Gener. **19**, 211, 1950).

Eine relative oder teilweise absolute Sperrwirkung auf Fluorochrome (Oxypyrengelb, Trypaflavin, Acridinorange) bei Wanderung in Zellwänden haben (wie früher untersuchte Pigmentschichten der Samenschalen) auch die Casparyschen Scheiden frischer oberirdischer Teile von Farn- und verwandten Pflanzen ergeben (Beobachtung im UV oder Tiefblau im Auflicht, mit UV-Blende oder spektroskopisch nachgeprüfter tiefer Gelbscheibe, sowie Bernauerplatte darüber).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Weber, A. und H. H. Weber-Tübingen, **Zur Thermodynamik der ATB-Kontraktion am Fasermodell.** (Z. Naturforsch. **5b**, 124, 1950).

Nach den Modellversuchen arbeitet die nach Szent-Györgyi glyzerin- und wasserextrahierte Muskelfaser bei der Adenosintriphosphatkontraktion als Entropiemaschine und macht Spaltungswärme unnötig. Unentschieden bleibt, ob kinetische Energie der Molekularbewegung in fibrillarem Material in mechanische Arbeit überführt wird und statische Knäuelung der Fadenmolekeln (E. Wöhlisch und K. H. Meyer) erfolgt, oder ob durch Verbrauch kinetischer Energie eine endothermische chemische Reaktion über eine hohe Potentialschwelle hinweg ermöglicht wird und die Überfältelungsvorstellung W. T. Astburys oder ähnliche Anschauungen H. H. Webers vorzuziehen sind. Die Übertragung der Modellbefunde auf die vitale Kontraktion des Muskels ist noch nicht möglich.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hoffmann-Berling, H. und G. A. Kausche-Heidelberg, **Elektronenmikroskopische Untersuchungen über den Feinbau der Skelettmuskulatur bei Rana temporaria.** (Z. Naturforsch. **5b**, 139, 1950).

Verbesserte elektronenmikroskopische Aufnahmen ergeben eine die Faser senkrecht zur Fibrillenrichtung durchziehende Quergliederung mit einer Periodenlänge von etwa 250 Å, welche sich bei starker Dehnung in vier Unterperioden auflösen läßt. Unentschieden bleibt, ob die beobachteten Querscheiben wirklich solche oder aber fädige Querverbindungen zwischen auf gleicher Höhe liegenden Fibrillenpunkten darstellen. Unterschiede zwischen I- und Q-Abschnitten verlegen sich in die Maschen des in allen Muskelabschnitten nach einheitlichem Bauplan aufgebauten Grundgerüstes. Nicht mehr unüberbrückbar ist der polarisationsoptisch erschließbare Bauplan, der Abweichungen in isotropen und anisotropen Abschnitten zu fordern scheint, insofern eine zusätzlich zum Fibrillenbau aufgefundene leptonische Struktur senkrecht zur Faserrichtung wegen der Kleinheit der Abstände gegen die Wellenlänge des Lichtes wohl solche Differenz hervorrufen könnte. Der Muskel wäre als kombinierter Stäbchen-Scheibenmischkörper oder als Stäbchenraumgitter vorzustellen mit gleichem Aufbau in allen Muskelabschnitten, bei dem aber Volumanteile und Brechungsverhältnisse der Stäbchen in Quer- und Längsrichtung unterschiedlich sind.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bogen, H. J.-Marburg, **Kritische Untersuchungen über Permeabilitätsreihen.** (Planta **38**, 65, 1950).

In den Ordnungsprinzipien der von der vergleichenden Permeabilitäts-Forschung aufgestellten Permeationsreihen kommt es aus variationsstatistischen Gründen und wegen Uneinheitlichkeit der Methodik zu einer Überwertung nicht immer genügend gesicherter Differenzen. Daher wird trotz entgegenstehender Bedenken für die Substanz als immer noch am günstigsten die Permeationskonstante (Stoffmenge in Mol, welche in Zeiteinheit bei Einheit des Konzentrationsgefälles und der Protoplastenoberfläche eindringt) des Malonamids als Bezugsgröße gewählt und werden 31 Permeabilitätsreihen aus der Literatur kritisch behandelt. Im logarithmischen Maßstab liegen die Konstanten von 7 der Stoffe jeweils gehäuft um Gerade; Abweichungen lassen sich durch Fehlerschätzungen deuten. Die „Permeationsgeraden" konvergieren nach Objekten mit höherer Malonamid-Permeabilität. Ihre aus dem Ultrafilterprinzip abzuleitende Neigung und ihr Abstand sind durch berechenbare Konstante auszudrücken. Ihre Reihenfolge wird befriedigend durch die Beziehung

$$\frac{\text{Verteilungskoeffizient Olivenöl/Wasser}}{\text{Molekularrefraktion}}$$

wiedergegeben, die Permeabilität ist also funktionell von dieser Beziehung abhängig. Die Notwendigkeit, den Verteilungskoeffizienten zu berücksichtigen, wird mit der Beteiligung zwischenmolekularer Kräfte am Permeationsgeschehen erklärt, die außerdem die Permeationsgeschwindigkeit bestimmen dürften. (Symbasie von Verteilungskoeffizienten und Permeationskonstante beweist also noch nicht die Mitwirkung eines Lösungsmechanismus.) Durch Einbeziehen zwischenmolekularer Kräfte gelingt schließlich die Zurückführung auch des Verhaltens der lipoidlöslichen Substanzen auf rein räumliche Prinzipien (Stütze des Ruhlandschen Ultrafilterprinzips ebenso wie der Pfefferschen Permeabilitätsgesetze).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Autrum, H. und H. Stumpf-Göttingen, **Das Bienenauge als Analysator für polarisiertes Licht.** (Z. Naturforsch. **5b**, 116, 1950).

Die photographische Registrierung von einem über einen Gleichspannungsverstärker auf einen Kathodenstrahloszillographen gegebenen Belichtungspotential läßt darauf schließen, daß bei Bienen und Fliegen die 8 bzw. 7 Retinulazellen der Scheinheit der Facettenaugen bei Reizung mit polarisiertem Licht verschieden stark erregt werden, so daß die resultierenden Helligkeitsunterschiede unabhängig von figürlicher Wahrnehmung eine Orientierungsmöglichkeit ergeben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kausche, G. A., F. Hahn und L. Schleith-Heidelberg, **Über virushemmende Substanzen der Triphenylmethanreihe I.** (Z. Naturforsch. **5b**, 87, 1950).

Die zahlreichen nach vier verschiedenen Methoden (z. Tl. erstmalig) dargestellten Triphenylmethankörper sind außer zu Nukleoproteiden der Zellkerne auch zum Tabakmosaikvirus affin. Weiter ist für eine spätere Theorie eines Zusammenhanges zwischen leptonischer Struktur und pharmakologischer Wirkung von vielen der Präparate die Absorptionskurve zwischen 400 und 700 $m\mu$ aufgenommen worden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Sommermeyer, K.-Freiburg i. Br., **Diskussionsbeitrag zu den Vorgängen bei der Mutation und Inaktivierung von biologischen Elementareinheiten.** (Naturwiss. **37**, 117, 1950).

In Bestätigung der Deutung der Mutation als Prozeß, durch welchen Verrückungen in einem ganzen Bezirk des Moleküls hervorgerufen werden, wird auf verschiedene Zusammenhänge zwischen Mutabilität und Größe der umzuwandelnden Bezirke hingewiesen und die Inaktivierung durch UV- und Röntgenstrahlen dabei einbezogen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wergin, W.-Berlin, **Neue Erkenntnisse in der Zellwandforschung.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **63,** 12, 1950).

Der Sammelbericht beschäftigt sich mit Polymerisationsgrad, Molekelkonfiguration und Orientierungsgrad der Fadenmolekeln und der Verbindung der Grundfibrillen; weiter wird von den in der Ausbildung der Seitengruppen verschiedenen beiden Ligninarten der Nadelhölzer und anderen Pflanzen und von verschiedenen Auffassungen hinsichtlich des Kerns der Ligninmolekeln berichtet und auch die neuere, insbesondere elektronenoptische Forschung berücksichtigt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Klement, R.-München, **Zur Frage der Bindung des Calziums an Serumproteine.** (Naturwiss. **37,** 211, 1950).

Die Nachprüfung der ungeklärten Frage mit Harzaustauschern vom Typ der Wofatite führt zu Ergebnissen, aus denen geschlossen werden muß, daß die angenommene komplexe Bindung höchstens sehr schwach sein kann und dieser Ca-Anteil bei Gleichgewichtsverschiebung durch Bindung des ursprünglich vorhandenen ionisierten Anteils an den Wofatit leicht dissoziiert. Die Entscheidung dürfte durch Versuche mit Wofatiten verschieden starken Bindungsvermögens fallen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bogen, H. J.-jetzt Marburg, **Permeabilitätsuntersuchungen an polyploiden Zellen.** (Z. ind. Abst. u. Vererb. **83,** 93, 1949).

An einer di- und tetraploiden Oenothera wird der osmotische Wert bei den Tetraploiden, die Plasmolysezeit bei den Diploiden niedriger gefunden. Hinsichtlich der Permeabilitätsreihen zeigen sich bei beiden quantitative und qualitative Unterschiede. Harnstoff, Glyzerin und Malonamid werden von tetraploiden Zellen langsamer, Thioharnstoff, Dicyandiamid und Azetamid schneller aufgenommen als von diploiden. Zur Deutung wird größere Dichte der Grenzschichten bei den Tetraploiden angenommen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ceruti, A.-Turin, **Über die Protoplasmastruktur in Bezug auf bestimmte Lösung.** (Protoplasma **39,** 79, 1949).

Bei Untersuchung der Beeinflussung der Struktur durch H_2O, 1 und 5% KCl, $CaCl_2$, $^1/_2$ und 2% H_2SO_4, $H_2O + 5\%$ KCl, 10% Glukose bzw. Saccharose zeigt sich an Zellen der Blütenanlage von Brassica durch $CaCl_2$ und H_2SO_4, weniger durch H_2O und KCl eine Zertrümmerung der Struktur, bei der Säure außerdem ein Herauslösen von Proteinfraktionen, die im Innern als Kügelchen koagulieren. An Zellkernen löst KCl ein Nucleoprotein heraus, das sich im Plasma als Körnchen oder Fädchen zerstreut, während $CaCl_2$ das Nucleoprotein präzipitiert, H_2O den Kern homogenisiert und H_2SO_4 ihn hydratisiert und die Chromatinkomponente entfernt. Mit höherem Alter der Zellen findet sich eine stabilere Struktur und größere Festigkeit zwischen Nuclein und anucleidischen Eiweißen; außerdem sind die morphologische und chemische Konstitution des Protoplasmas weithin von spezifischen Wirkungen von Salzgehalt, Hydratation und Säuregrad abhängig. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Uschdraweit, H. A.-Dahlem, **Der heutige Stand der Erforschung pflanzlicher Viruskrankheiten.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **62,** 87, 1949).

Den Kolloidiker geht besonders der Abschnitt über die physikochemischen Eigenschaften der mechanisch übertragenen und daher relativ stabilen Viren an. Es handelt sich um Nucleoproteide von 5 (Tabakmosaik) bis 40% Nucleinsäuregehalt (Tabakringflecken), teilweise komplex mit Kohlenwasserstoffen und Lipoiden verbunden. Manchmal unterscheiden sich einzelne Stämme (Tabakmosaik) durch das Mol.-Gew. (etwa 50 Mill.). Die Größe der Pflanzenviren schwankt zwischen 10 und 300 mμ. In Messungen bei Strömungsdoppelbrechungen gehen sie unter Umständen Aggregationen ein. Diagnostisch wichtig ist die Inaktivierung (nur außerhalb der Zellen) durch Säuren, Alkalien, oxydierende Agentien, Enzyme, UV-Licht, Ultraschall und Temperaturen; spezifisch ist oft auch die Verdünnungsgrenze mit aq. dest. (Tabakmosaik 1:1 Mill., Kartoffel-Strichel 1:1000).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bethe, A.-Frankfurt a. M., **Der Stoffaustausch zwischen Zelle und Umgebung vom Standpunkt der Ladungshypothese und der Austauschadsorption.** (Naturwiss. **37,** 177, 1950).

Seine in der Literatur offenbar zu Unrecht manchmal zurückgewiesene „Reaktionstheorie" (Ladungshypothese) wird vom Verf. unter Berücksichtigung auch neuerer Ergebnisse (Th. Bersin) im Zusammenhang dargelegt. Danach ist bei dem komplexen Vorgang des Stoffaustausches die Spezifität der verschiedenen Zellen in dem Zusammenwirken zahlreicher Variablen begründet, von denen eine in der Konkurrenz der Ladungen der Zellkolloide und Affinitäten adsorbierbarer Stoffe besteht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Höfler, K.-Wien, **Über Trockenhärtung des Protoplasmas.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **63,** 3, 1950).

Versuche an Metzgeria und Lophozia beweisen die Möglichkeit einer sommerlichen Trokkenhärtung des Protoplasmas, durch welche eine beträchtliche Erhöhung der vitalen Austrocknungsgrenze des Lebermoosplasmas bewirkt wird, ohne daß angenommen werden dürfte, daß allen schutzloser Verdunstung ausgesetzten Lebermoosen solches Vermögen zuzusprechen ist.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schmidt, W. J.-Gießen, **Wie erforscht man den submikroskopischen Bau von Zellen und Geweben.** (Ber. Oberhess. Ges. Natur- u. Heilkd. **24,** 5, 1949).

Wenn die Funktion den Wandel der Struktur in der Zeit bedeutet, muß die submikroskopische Textur wesentliche Lebensgeheimnisse verbergen. Nachdem die Auflösbarkeit des Mikroskops optimal bis herunter auf 0,1μ begrenzt, die Gründe für das Versagen der Ultramikroskopie bei Zellen untersucht und der Wert der Übermikroskopie durch Verringerung der Wellenlänge kritisch geprüft wurde, werden als indirekte Verfahren Röntgenographie und vor allem Polarisationsmikroskopie einschließlich Dichroismus behandelt, das leptonische Prinzip des Zusammenbaues von Protein und Lipoiden, der leptonische Unterschied von Kollagen- und Elastoidinfasern, Kontraktilität des Plasmas, Foliennatur der Kern-

membran, topochemische Reaktionen und viele andere Beispiele besprochen und die Bedeutung der Polarisationsmikroskopie als ergänzende, nicht verdrängende Methode der Mikroskopie im gewöhnlichen Lichte charakterisiert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schmitt, Fr. O.-Cambridge, Mass., **Molekularmorphologie und Wachstum.** (In A. K. Parpart, The Chemistry and Physiology of Growth **2**, 49, 1949).

Die Zusammenfassung beschränkt sich bewußt auf die Kenntnis der Faserproteine und hier zu lösende zukünftige Aufgaben. Von 20 Vertretern sind auf vorhandene Aminosäuren, Verhalten bei Röntgenstrahlenbeugung, Elektronen-, Polarisationsmikroskopie, Strömungsdoppelbrechung, Viskosität, Diffusion und Ultrazentrifugenanalyse manche nur erst wenig vollständig untersucht (Lücken der Kenntnis werden genau bezeichnet). Dementsprechend kann die innere Architektur nur an wenigen Beispielen in den Grundzügen erörtert werden. Einen wesentlichen Teil nehmen ferner die Gegenüberstellung der Annahme fortlaufender Polypeptidketten und jene dissoziierter Teilchen, sowie die Fibrinogenbildung ein. Ein Abschnitt über vergleichende makromolekulare Morphologie bildet endlich den Ausgangspunkt für Betrachtungen zu einer vielleicht möglichen makromolekularen Ontologie und einer molekularen Ökologie (im Sinne von Paul Weiss).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

de Robertis, E. und F. O. Schmitt-Cambridge, Mass., **Die Wirkung der Nervendegeneration auf die Struktur der Neurotubuli.** (J. cell. a. comp. Physiol. **32**, 45, 1948).

Die in Leitungsstörung und histologischen Veränderungen sich äußernde Degeneration wird auf Zerfall der Neurotubuli zurückgeführt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hall, C. E.-Cambridge, Mass., **Elektronenmikroskopie von Fibrinogen und Fibrin.** (J. biol. Chem. **179**, 887, 1949).

Fibrine aus Fraktionen von Rind und Mensch unterscheiden sich kaum (große Periode 230 bzw. um 215 Å); gefärbte Fibrillen scheinen aus Teilchen von 30—50 Å aufgebaut zu sein. Fibrinogen zeigt fädige Elemente von 600 Å durchschnittlicher Länge [Keine Beziehung zwischen diesen Größen und den großen Perioden des Fibrins]. Fibrin soll durch vorwiegend seitliche Assoziation aus Fibrinogenfilamenten entstehen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gross, J. und Fr. O. Schmitt-Cambridge, Mass., **Die Struktur menschlichen Hautkollagens unter dem Elektronenmikroskop.** (J. exper. Med. **88**, 555, 1948).

Die Breite der Fibrillen liegt zwischen 700 und 1400 (Mittel: 1000) Å, der Abstand axialer Perioden zwischen 500 und 800 (Durchschnitt: 620—660) Å (ohne wesentliche Altersunterschiede). In Form von Querbändern wird eine zwischenperiodische Struktur gefunden, deren Verhalten teilweise von Bedingungen der Präparation bestimmt wird; oft beobachtet wird ein Muster aus 6 in Dichte und Stellung charakteristischen Bändern (die vielstreifige Bänderung zum Unterschied von Wolters 1948 nicht auf Artefaktbildung zurückgeführt). Jugendliches Material enthält größere Mengen amorpher Substanz.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schmitt, Fr. O.-Cambridge, Mass., **Elektronenmikroskopie angewandt in der Biologie.** (Federat. Proc. **8**, 530, 1949).

Der Sammelbericht behandelt die Abhängigkeit des Auflösungsvermögens des Instruments von der Elektronendichte der konstituierenden Atome und zeigt technische Anstrengungen zu Verbesserungen in dieser Hinsicht auf. Kurz behandelt werden der Stand der Erforschung an Viruskörpern, Genen und vor allem Faserproteinen und die künftige Bedeutung für pathologische Untersuchungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schäfer, W. und G. Schramm-Tübingen, **Über die Isolierung und Charakterisierung des Virus der klassischen Geflügelpest.** (Z. Naturforsch. **5b**, 91, 1950).

Nach den Sedimentations-, Diffusions- und Viskositätsmessungen an dem aus bebrüteten Hühnereiern isolierten Objekt weicht die Gestalt von der Kugel ab, während elektronenmikroskopisch kontrastarme runde Scheiben, in Salzlösung vorwiegend kugelförmige Teilchen erscheinen. Vielleicht erklären sich die hohen η-Werte nicht aus der Anisodiametrie, sondern aus lockerem Aufbau des Virus, das nach der chemischen Analyse neben Protein und Desoxyribosenukleinsäure noch andere P-haltige Verbindungen enthält. Es handelt sich also nicht um eine definierte Proteinmolekel, so daß die Variabilität der Größe verständlich erscheint. In Größe, Gestalt und serologischem Verhalten verschieden ist das Virus der atypischen Geflügelpest.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Pfeiffer, H. H.-Bremen, **Über die Stäbchendoppelbrechung von Myofibrillen in vitro bei wechselnden Spannungen im Kulturmedium.** (Z. Naturforsch. **4b**, 307, 1949).

In Abhängigkeit von Retraktionsunterschieden der Gallerten der Explantate (Insektenmuskeln) in vitro erhaltene Kurvenscharen der im Homogenisierungsversuch gemessenen Stäbchendoppelbrechung werden mit Unterschieden der dadurch hervorgerufenen relativen Volumina des Gefüges und der Lücken der als Wienersche Mischkörper aufgefaßten Objekte gedeutet.

(Autoreferat)

Pfeiffer, H. H.-Bremen, **Eine Methode zur Bestimmung der Lichtbrechung von Protoplasma ohne Störung seines Vitalzustandes.** (Protoplasma **39**, 37, 1949).

Das Verfahren, das auf Bestimmungen des scheinbaren (äußeren) Achsenwinkels der von Protoplasma oder anderen Versuchsflüssigkeiten umflossenen Kristallplatte beruht, wird nach Durchführung und Anwendbarkeitsgrenzen besprochen und durch Ergebnisse mit vergleichbaren Flüssigkeiten, teilweise bei verschiedenen Wellenlängen des Lichtes, erläutert.

(Autoreferat)

Schultz, G. V.-Mainz, **Über den makromolekularen Stoffwechsel der Organismen.** (Naturwiss. **37**, 196, 1950).

Aus der zuerst untersuchten dynamischen Instabilität der Polysaccharide und -peptide folgen bestimmte Bedingungen für ihre Entstehung (E. J. Bourne, S. Peat, Cori und Mitarbeiter), ihre Vermehrung und ihren Abbau, wodurch sich der makromolekulare Stoffwechsel charakteristisch aus

dem gesamten heraushebt. Das Vorkommen der makromolekularen Stoffe in den Organismen ist an Kreisprozesse gebunden, sog. Elementarzyklen, die die letzten chemischen Einheiten mit dem Merkmal des Lebens bilden. Die Betrachtung des Ineinandergreifens des Energiestoffwechsels und der Synthesen mündet in einen zahlenmäßig unterbauten Überblick des Zusammenwirkens aller Stoffwechselvorgänge und eine Stellungnahme zu Fragen des Energiebedarfes.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

VII. Technische Kolloidforschung

b) Metallurgie

Lichtenberg-Strunk, G. u. H. Wiemer, **Gefügebeobachtungen an Kupfer-Blei-Sinterwerkstoffen.** (Arch. Metallk. **3**, 141, 1949).

Elektrolytisch gewonnenes Kupferpulver, das vor dem Verpressen zur Verminderung seiner sonst beim Sintern beträchtlichen Schrumpfung 1 Std. bei 450° C unter Wasserstoff vorgeglüht worden war, wurde mit 10, 30 und 50% entweder durch Druckverdüsung hergestellten Bleipulvers oder gemahlenen Bleioxyds (PbO) zusammen verpreßt und jeweils 1 Std. bei 300°, 400°, 500°, 600° und 700° im Wasserstoffstrom geglüht. In Abhängigkeit von der Sintertemperatur, aber unabhängig von der Art und Höhe des Bleizusatzes, wurden drei verschiedenartige Gefügeausbildungen beobachtet: Bis zum Bleischmelzpunkt bleibt das Gefüge so, wie es durch die Pressung entstanden war, erhalten. Oberhalb des Bleischmelzpunktes bis etwa 600° zirkuliert das Blei in den Poren des Kupfergrundkörpers, wodurch eine besonders feine kapillare Bleiverteilung erreicht wird. Über 600° ist deutlich Sammelrekristallisation des Kupfers zu beobachten; das Blei tritt infolgedessen als selbständiger Gefügebestandteil auf. Innerhalb dieser Gruppe zeigt sich eine ausgeprägte Grobkornbildung, die außer von der Sintertemperatur auch noch deutlich vom Bleigehalt abhängig ist. Zur Deutung dieser Grobkornbildung in Abhängigkeit vom Bleigehalt dürfte die Theorie der Zwischensubstanzen nach G. Tammann [Metallographie, 2. Aufl. (Leipzig 1921), L. Voss, S. 84) geeignet sein, die auch von F. Sauerwald (Kolloid-Z. **104**, 144, 1943)] zur Erklärung von Kristallisationsvorgängen an Sintermetallen — allerdings hier nur in Einstoffsystemen — herangezogen wird. Man hat sich hiernach die Wirkung des Bleis so vorzustellen, daß es die adsorbierten oder chemisch gebundenen Verunreinigungen des Kupfers infolge seines unedleren Charakters aufnimmt. Diese desoxydierende Wirkung des Bleis wird wahrscheinlich durch die nach Überschreitung seines Schmelzpunktes erfolgende Zirkulation durch alle Kapillarräume des Kupfers noch besonders erhöht. Im Temperaturgebiet um 600° ist die Reinigung dann so weit fortgeschritten, daß das Kupfer zur spontanen Sammelkristallisation befähigt ist, die das Blei zu gröberen Partikeln zusammendrängt, um bei steigender Temperatur diesen jetzt hinderlichen Gefügebestandteil ganz aus dem Metallverband hinauszudrängen (Bleiausseigerung). Somit muß das Blei auf die Sammelkristallisation des Kupfers einen erheblich stärker fördernden Einfluß ausüben als der zur Sinterung verwandte Wasserstoff.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Wiemer, H. und R. Hanebuth-Düsseldorf, **Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Sinterweicheisen durch Sauerstoffbehandlung.** (Arch. Metallk. **3**, 129, 1949).

Vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, wird in Zusammenarbeit mit den Ringsdorff-Werken, Mehlem, der Nachweis erbracht, daß bei der pulvermetallurgischen Herstellung durch Sauerstoffbehandlung der Preßlinge, eventuell auch erst nach der Vorsinterung und darauffolgenden reduzierenden Nachsinterung (in Wasserstoff) die von der Zähigkeit abhängigen technologischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Dehnung und Schlagbiegearbeit wesentlich verbessert werden. Dabei ist gegenüber den gewöhnlichen, nur durch Kaltpressen und Sintern hergestellten Werkstoffen die Härte, Dichte und der Porenraum kaum merklich beeinflußt. Das Optimum liegt bei einer Aufnahme des Sinterweicheisens von 3% Sauerstoff und einer Temperatur von 400°. Es ist leicht verständlich, daß Sinterweicheisen von geringerer Dichte einen stärkeren Einfluß der Sauerstoffbehandlung als höher verdichtetes zeigt. Interessant ist der Befund, daß innerhalb eines Ofeneinsatzes zwischen verschieden oxydierten Preßlingen, zwischen oxydierten und nicht oxydierten Preßlingen und bei Preßlingen, die aus Mischungen von oxydierten und nicht oxydierten Eisenpulvern hergestellt wurden, ein nahezu völliger Sauerstoffausgleich stattfindet; trotz starker Unterschiede in den Anfangssauerstoffgehalten werden fast völlig gleichwertige Zähigkeitseigenschaften erzielt.

Eine Erklärung für die überraschenden Ergebnisse geben Gefügeuntersuchungen nach Kornflächenätzung; das mit Sauerstoff behandelte Sintereisen zeigt gegenüber nicht oxydiertem eine deutliche Kornvergröberung. Die Zahl der ursprünglichen Schweißstellen des Sintereisens wird dadurch vermindert und die Zähigkeit deshalb verbessert. Bei einem Kontaktpulver (Hametag) ist der Effekt deutlich stärker als bei einem Reduktionspulver (Vogt).

[Nach amerikanischen Mitteilungen (2. Pulvermetallurg. Tagung, Techn. Inst. von Massachusetts, 25. Sept. 1941, berichtet in „The Iron Age" 30. Okt. 1941, S. 29), werden besonders harte und verschleißfeste, selbstschmierende Eisenteile durch eine Dampfbehandlung von Sintereisen hergestellt. Auch hier ist das Endprodukt zwischen den Körnchen ein Skelett von „magnetischem" Oxyd. Der Referent.]

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

d) Photographie

Land, E. H.-Baltimore, **Fertige Photographien in einer Minute.** (J. Optical Soc. Amer. **37**, 61, 1947).

Die Zusammenfassung der Prozesse des Entwickelns, Fixierens, Wässerns, Trocknens und dazu noch des ganzen Kopierprozesses in einem Arbeitsgang, der in einer Minute zu einem positiven, seitenrichtigen Bild von erstaunlich guter Qualität führt, kann nur auf dem Weg über ein prinzipiell anderes Verfahren erreicht werden, als es der allgemein übliche photographische Prozeß darstellt. Nach schon 1923 veröffentlichten Arbeiten von E. Stenger u. A. Herz (Z. wiss. Photogr. **22**, 195, 1923), die die Grundlage des neuen Verfahrens bilden, wird eine fertige Negativschicht A mit Abschwächerlösung befeuchtet, wobei diese nur an den silberhaltigen Stellen verbraucht und somit bildmäßig abgestuft wird. Bringt man nun Schicht A mit einer fertig entwickelten und fixierten Schicht B gleichmäßiger Schwärzung in enge Berührung,

so entsteht in ihr durch Einwirkung des in sie hineindiffundierenden, stellenweise unverbrauchten Abschwächers ein zu Schicht A positives Bild. Schicht B muß nach dem Kontakt ausfixiert werden, Schicht A läßt sich durch eine gewöhnliche Entwicklung wieder in ihre ursprüngliche Form zurückführen. Als Ausbleicher sind in Abwesenheit von Halogenalkali durchgeprüft worden: Kaliumbichromat, Ferrichlorid, Kaliumferricyanid und Kaliumpermanganat. Von den gleichen Autoren wird ein etwas anderer Verfahrensgang in der Weise angegeben, daß eine bildmäßig belichtete Bromsilberschicht A mit Entwickler (z. B. Amidol) befeuchtet wird; dieser unterliegt, falls keine weitere Entwicklerzufuhr mehr stattfindet, im Maße der Lichteinwirkung einem Verbrauch, d. h. der Entwickler wird in der Schicht A bildmäßig abgestuft. Der an schwach belichteten Stellen noch unverbrauchte Entwickler kann nun von einer gleichmäßig belichteten Bromsilberschicht B verbraucht werden, wenn man sie mit Schicht A in engen Kontakt bringt. Auf diese Weise entsteht in B ein zu A negatives Bild. Nach dem Kontakt muß die Schicht B natürlich fixiert werden. Schicht A geht bei dieser Ausbildung des Verfahrens verloren. Der Firma Gevaert gelang es, auf Grund dieser Resultate technisch brauchbare Verfahren zu entwickeln, die auf Zweischichtenmaterialien beruhen, deren Entwicklung unter Zuhilfenahme von Diffusionsvorgängen gelöst worden ist (Diaversalpapier und Linitex-Konturenfilm) (A. Rott, Soc. et ind. phot. **13**, 151, 1942). In der gleichen Richtung liegen Beobachtungen der Photopapierfabriken Agfa Leverkusen, wonach bei photographischen Papieren in der Barytschicht ein zur Silberhalogenidschicht negatives Bild entsteht, wenn der Entwickler durch Fixiersalz verunreinigt ist (Foto-Kino-Technik **2**, 229, 1948).

Auch das neue Verfahren basiert auf der Bildübertragung durch Diffusion, d. h. auf der bildmäßigen Abstufung photochemisch wirksamer Substanzen, die dann in eine entsprechend vorbehandelte Schicht diffundieren, wo sie in der Folge ein Bild erzeugen. Die „Polaroid-Land-Kamera" arbeitet in der Weise, daß sich in ihr das Negativmaterial auf der unteren Rolle befindet, von hier in üblicher Weise am Bildfenster vorbeiläuft, nun aber nicht wie sonst auf eine Aufwickelspule, sondern über eine innere Quetschrolle in die sich hinter der Bildebene befindende „Dunkelkammer", geht; hier befindet sich oben eine Rolle Positivpapier, die der spätere Träger der fertigen Kopien ist, und die aus weißem Papier besteht, dessen Oberfläche in der nachfolgend beschriebenen Weise präpariert ist: Auf den für die Aussparung der jeweiligen Bildausschnitte nötigen Abdeckstreifen sind längliche Stanniolkapseln angebracht, die eine Entwicklerpaste enthalten und sich über die ganze Breite des Bandes erstrecken. Die Stanniolkapsel wird zwischen den Quetschwalzen hindurchgezwängt, aufgerissen und ihr Inhalt gleichmäßig zwischen der Negativschicht und dem Positivpapier ausgewalzt. Diese Negativschicht-Entwicklerpaste-Positivpapier-Kombination, drastisch „Sandwich" genannt, bleibt nun eine Minute sich selbst überlassen. Durch die Entwicklerpaste werden die belichteten Bromsilberkörner in der Negativschicht reduziert, gleichzeitig die unbelichteten aufgelöst und das aus der Negativschicht stammende Silber reduziert. Die Entwicklersubstanz muß demnach aus einer Kombination von mehreren Stoffen bestehen, aus 1. der eigentlichen Entwicklermasse (z. B. Hydrochinon in Anwesenheit von Natriumhydroxyd zur Reduktion des Silbers in der Negativschicht als auch später des gelösten Silbers in der Paste; 2. Natriumthiosulfat zur Auflösung des Silberbromids; 3. einem hochmolekularen Stoff wie Methyl- oder Äthylzellulose, der die pastöse Konsistenz der Paste liefert und 4. Entwicklungskeimen, z. B. kolloidem Silber, an welchen das in die Paste diffundierende Silber-Komplexsalz zu Silber reduziert wird. Das gelöste Silberbromid muß in seiner Verteilung dem Positiv entsprechen. Die gelösten Silbersalze, die in die Paste diffundieren, treffen an den vorhandenen Entwicklungskeimen auf den an diesen Stellen noch unverbrauchten Entwickler, werden reduziert und formen so das positive Bild. Die Oberfläche des Positivpapiers ist derart behandelt worden, daß die Entwicklungspaste nach allen chemischen Umsetzungen als Positivschicht gut haftet. Das fertige Bild wird durch eine Tür in der Rückwand der Kamera herausgenommen und läßt sich leicht entlang dem vorgestanzten Rand abtrennen. Das Negativ geht verloren, weitere Abzüge können nur auf dem Weg einer Reproduktion über das Positiv gemacht werden.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

e) Färberei

Haller, R.-Riehen b. Basel, **Die substantive Färbung im Lichte der neuesten Forschung über die Struktur der quellbaren Substanzen.** (Schweizer Archiv **15**, 374, 1949).

Die uneinheitlich dispersen Direktfarbstoffe vermögen nur mit den feinstdispersen Anteilen ins Innere der gequollenen Faser einzudringen (Intuszeptionsfärbung), während die gröber disperse Hauptmenge auf der Faserwand sitzt (Appositionsfärbung). Infolge Fehlens des fibrillären Aufbaues bei Viskosekunstfasern setzen diese dem Eindringen der Farbstoffteilchen geringeren Widerstand entgegen. Karbonisation der Viskosekunstfaser mit Salzsäure und folgende Quellungsbehandlung mit Äthylendiaminkupfer läßt nur vorübergehend eine Längsfaserung erkennen. Behandelt man statt dessen mit Jod-Jodkali und nach Abpressen anschließend mit Schwefelsäure ($d = 1{,}535$), so findet man zahlreiche Partikeln unterschiedlicher Form von auffallender Resistenz gegenüber konzentrierter Schwefelsäure, die sich mit der Zeit zu gleichmäßigen Konglomeraten zusammenlagern. Viskosekunstfasern zeigen (besonders nach Behandlung mit Quellungsmitteln) mit Kongorot Intuszeptionsfärbung, während der gleiche Farbstoff bei Baumwolle Appositionsfärbung ergibt. Bastfasern wie Ramie zeigen noch unvollkommenere Anfärbung als Baumwolle.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Hepworth, J. A.-Shell Chemicals Ltd., **Die Reinigung von Wolle mit synthetischen Reinigungsmitteln.** (J. Soc. Dyers Col. **66**, 101, 1950).

Anschließend an eine Übersicht über die modernen Reinigungs- und Netzmittel wird ihre Wirkung an den verschiedenen Arten Rohwolle, der Einfluß der Temperatur und der Elektrolyten besprochen. Sippel (Freiburg i. Br.)

Caspar, E. C., **Die Anwendung farbloser fluoreszierender Farbstoffe.** (J. Soc. Dyers Col. **66**, 177, 1950).

Es wird die (auf Fluoreszenz beruhende, vom UV-Gehalt der Lichtquelle abhängige) Wirkung

und die richtige Anwendung der sog. optischen Bleichmittel (Derivate der Aminostilbendisulfosäure bzw. des Benziminazols und Glyoxalins) bei Textilien (auch als unsichtbare Kennzeichnungstinte) besprochen und Hinweise für ihre Verbesserung gegeben. Sippel (Freiburg i. Br.)

Munshi, R. H. u. H. A. Turner-Manchester, **Studien über die grundlegenden Vorgänge der Textilfärbung. I. Die Übertragung des Farbstoffs vom Verdickungsmittel zur Fasersubstanz während des Dämpfens.** (J. Soc. Dyers Col. **65**, 434, 1949).

Der Übergang von Baumwolldirektfarbstoffen (ohne Chemikalienzusatz) aus der Druckpaste zur Zellulose wird an Hand eines Modells studiert, welches aus zwei aufeinandergelegten Filmen besteht: nämlich einem die Druckpaste vertretenden Film mit Stärke als Verdickungsmittel und einem Zellophan-Film, welcher die Zellulosefaser vertritt. Beide werden bis zu 7 Stunden in einen dampfumströmten Raum verbracht. Bei gewissen Farbstoffen, wie Chlorazol, Sky Blau FF (70% des Farbstoffs gingen über) und Icyl Orange R wird ein Verteilungsgleichgewicht zwischen den beiden Filmen erreicht, bei anderen dürfte ebenfalls ein solches vorliegen, wenn es auch nicht ganz erreicht wurde. Zugabe von Kochsalz erhöht bei allen Farbstoffen die Aufnahme. Mittels des umgekehrten Vorgangs des Farbstoffübergangs in den stärkehaltigen Film konnte kein Gleichgewicht erreicht werden, obwohl Stärkefilme zu Direktfarbstoffen echte Affinität aufweisen und aus wäßrigen Farbstofflösungen ähnlich wie Zellulosefilme angefärbt werden. Der rückläufige Vorgang findet viel langsamer statt, ferner ist anscheinend die Diffusionsgeschwindigkeit in der Stärke-Phase größer als in der Zellulosephase. Verwendung von Natriumalginat anstelle von Stärke führte bei Chlorazol Sky Blau FF zu einem 100proz. Farbstoffübergang, was als Aufhebung des Neale-Crankschen Potentialschwelleneffektes (der sich aus der negativen Oberflächenenergie der Zellulose im Kontakt mit Wasser herleitet) durch die Karboxylgruppen der Alginsäure gedeutet wird. Sippel (Freiburg i. Br.)

q) Kunststoffe

Shi-Wei-Chen-Illinois, **Der photochemische Abbau von Polystyrol** (J. Phys. Colloid Chem. **53**, 486, 1949).

Ungesättigte Moleküle wie Styrol zeigen eine starke Adsorption von ultravioletten Licht; man kann deshalb erwarten, daß die Polymerisation durch photochemische Einwirkung gefördert wird. Wenn jedoch die Polymerisation beendet ist, wird die Adsorption an ultravioletten Strahlen infolge Mangels an ungesättigten Bindungen aufhören. Es tritt im Gegenteil beim Polymeren eine entgegengesetzte Reaktion, ein Abbau, durch die ultravioletten Strahlen ein. Für die Untersuchungen des Abbaugrades wurde ein sorgfältig gereinigtes Polystyrol verwendet. Als Maß für das nach der Bestrahlung entstehende Polymere wurde die Viskosität seiner Lösung in thiophenfreiem Benzol, bestimmt im Oswaldviskosimeter, eingesetzt. Bei der Bestrahlung mit ultravioletten Licht (Wellenlänge 2537,5 Å) wird die einfache Gesetzmäßigkeit gefunden: $dR/dt = k_1 I.R$ bedeutet den durch Abbau gebildeten Anteil an freiem Radikal, I ist die durch die Intensität der einfallenden Strahlung entstehende, primäre Kraft. Bei den Versuchen wurde das Molekulargewicht des verwendeten Polystyrols mit 50000 ermittelt. Die Quantenausbeute, die durch das Verhältnis:

$$\frac{\text{Zahl der bis zum Schluß abgebauten oder gebildeten Moleküle}}{\text{Zahl der adsorbierten Quanten}}$$

gegeben ist, wird mit annähernd 1/15000 ermittelt. W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Sommer, L. H., F. A. Mitch und G. M. Goldberg, **Synthese und Eigenschaften von Verbindungen mit einem abwechselnd Silicium- und Kohlenstoffatome enthaltenden Gerüst.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 2746, 1949).

Es wird eine Reihe von „Silmethylen"-Verbindungen des Typs $CH_3[(CH_3)_2Si\text{-}CH_2]n\ Si(CH_3)_4$ synthetisiert (aus den Chlorsilanen teils über die Grignardverbindungen, teils über die Lithiumverbindungen). Ihre Eigenschaften werden mit denen der entsprechenden Methylpolysiloxane $CH_3[(CH_3)_2 Si\text{-}O]n\ Si(CH_3)_3$ und Kohlenstoffverbindungen verglichen um festzustellen, ob die Siloxanbindungen für die ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften der Polysiloxane verantwortlich sind. Die Methylpolysiloxane haben niedrigere Siedepunkte und Verdampfungswärmen, ferner erheblich niedrigere Viskositäten als die entsprechenden Methyl-polysilmethylene. Daraus wird geschlossen, daß die niedrigen intermolekularen Kräfte in den Methylpolysiloxanen tatsächlich auf den Siloxanbindungen beruhen.

Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Matheson, M. S., E. E. Auer, Bevilacqua B. Ellen und E. J. Hart, **Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation in Gegenwart freier Radikale. II. Vinylazetat.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 2610, 1949).

Mit Hilfe der Methode des rotierenden Sektors wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Vinylazetat-Polymerisation überprüft, da die von G. Burnett und H. W. Melville [Nature **156**, 661 (1945)] bzw. von C. G. Swain und P. D. Bartlett [Amer. Chem. Soc. **68**, 2381 (1946)] mit den mitgeteilten Werten nicht übereinstimmen. Die Meßergebnisse der Verfasser stimmen mehr mit den von den letztgenannten Autoren gefundenen Resultaten überein. Mit Hilfe von α-azo-bis-isobutyronitril als Initiator und von Benzochinon als Inhibitor wird die Geschwindigkeit der Startreaktion bestimmt. Die mit beiden Stoffen erhaltenen Ergebnisse stimmen überein. Aus diesen Daten errechnen die Verfasser die Geschwindigkeitskonstanten der Kettenbildung und des Kettenabbruchs. Diese Geschwindigkeitskonstanten scheinen die genauesten der zur Zeit ermittelten zu sein.

F. Kainer (Reicholzheim)

Dyer, E., Th. G. Custer und W. C. Meisenhelder, **Polymerisation von Fettsäureestern des Buten-3-diol-1, 2.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 2728, 1949).

Die Blockpolymerisation von Buten-3-diol-1, 2-diazetat (Erythryldiazetat) führt bei 80° in Anwesenheit von Benzoylperoxyd als Katalysator (4% des Monomeren) zu einem polymeren Produkt mit einem Polymerisationsgrad von 13 bis 23. Die Polymerisation des Erythryldipalmitats ergibt bei gleichen Bedingungen lediglich ein dimeres Produkt. Von beiden Estern lassen sich mit Styrol Misch-

polymerisate herstellen. Die physikalischen Eigenschaften dieser Mischpolymerisate hängen von dem Verhältnis der beiden Monomeren ab. Verminderung des Erythrylesteranteils führt zu Produkten höheren Molekulargewichtes. Die Mischpolymerisate sind in Benzol, Dioxan und Chloroform löslich, dagegen unlöslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Essigsäure und Petroläther.

F. Kainer (Reicholzheim)

Melville, H. W. und A. F. Bickel-Birmingham, **Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei Polymerisationsprozessen. Die Polymerisation von Butylakrylat.** (Trans. Faraday Soc. **45**, 1049, 1949).

Die Polymerisation von flüssigem Butylakrylat (mit Benzoylperoxyd als Katalysator) verläuft über Radikale. Die Startreaktion wurde durch Molgewichtsbestimmung (Tetraphenylhydrazin als Inhibitor) verfolgt. Für die Reaktionsstufen des Kettenwachstums und Kettenabbruchs wurden die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt, ferner die Verweilzeit des aktivierten Polymeren. Die Photoreaktion wird durch die üblichen Inhibitoren wie Chinone und Amino-Verbindungen beschleunigt statt gehemmt. Es wird angenommen, daß diese Stoffe als Photosensibilisatoren und teilweise gleichzeitig als Inhibitoren wirken. Die Aktivierungsenergie für die Fortführung der Reaktion beträgt 2 Kcal/Mol, während diejenige des Kettenabbruchs Null ist.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Mellville, H. W., B. Noble und W. F. Watson-Birmingham, **Copolymerisation. II. Molekulargewichtsverteilung und mittlere Molekulargewichte in copolymeren Systemen.** (J. Polymer Sci. **4**, 629, 1949).

Die im 1. Teil (J. Polymer Sci. **2**, 229, 1947) abgeleiteten kinetischen Beziehungen werden benutzt, um zur Verteilungsfunktion der Molgewichte zu gelangen und deren Zahlenmittel und Gewichtsmittel zu berechnen. Sippel (Freiburg i. Br.)

Chapin, E. C., G. E. Ham, und C. L. Mills-Dayton, Ohio, **Mischpolymerisation. VII. Relative Additiongeschwindigkeiten verschiedener Monomerer bei der Mischpolymerisation.** (J. Polymer Sci. **4**, 597, 1949).

Die Reaktionsfähigkeit von Monomeren bei der Mischpolymerisation wurde bei 13 Systemen untersucht. Der Einfluß der Substituenten und Kettenlänge bei Vinylpolymerisationen wird auf Grund der hier gefundenen und vorhergehenden Daten diskutiert und zum ersten Mal das Verhalten ungesättigter Säuren bei der Mischpolymerisation erörtert. R. Schäff (Frankfurt-M.)

Lally, R. E. und F. R. Hansen, **Die Stabilisierung von Polyvinylchlorid.** (Modern Plastics Dez. **1949**, 111).

Die Verfasser geben einen Überblick über die z. Z. verwendeten Wärme- und Lichtstabilisatoren für Polyvinylchlorid und seine Mischpolymerisate. In erster Linie werden Stabilisatorkombinationen angewendet (Synergismus), jedoch hofft man einen Stabilisator für alle Verwendungszwecke des PVC zu entwickeln. R. Schäff (Frankfurt-M.)

Kern, W.-Org.-chem. Inst. d. Universität Mainz, **Die Beschleunigung der Polymerisation ungesättigter Verbindungen mit Hilfe von Redoxsystemen.** (Angew. Chem. **61**, 471, 1949).

Der Verfasser zeigt den Stand der Probleme bei der durch Redoxsysteme beschleunigten Polymerisation. Er geht aus von dem heute anerkannten Schema des Radikalzerfalls organischer Peroxyde, dessen Primärakt als pseudomonomolekulare Reaktion zwischen Peroxyd und Lösungsmittel oder Monomerem aufgefaßt werden kann, d. h. die rein peroxydische Polymerisation kann als Redoxkatalyse angesehen werden. Der Mechanismus der ebenfalls über Radikale verlaufenden Redoxpolymerisation wird diskutiert und die Metall-Redoxkatalyse erwähnt. Am Beispiel des Butadiens werden die technischen Ergebnisse der Redoxpolymerisation aufgezeigt: die bei tieferen Temperaturen in kürzerer Zeit hergestellten Polymerisate haben wesentlich verbesserte Eigenschaften. (Viele Literaturhinweise).

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Marvel, C. S., J. L. R. Williams und H. E. Baumgarten-Urbana, Ill., USA, **Die Emulsionspolymerisation von 2-Alkyl-1,3-butadienen.** (J. Polymer. Sci. **4**, 583, 1949).

Die Polymerisate von 2-Äthyl-, 2-Isopropyl- und 2-n-Amyl-1,3-butadien und ihre Mischpolymerisate mit Styrol (GR-S-Typ) und mit Butadien wurden auf Löslichkeit und Viskosität untersucht und einige Festigkeitswerte mit Standard-GR-S-Typen verglichen. Bemerkenswerte Eigenschaften wurden nicht gefunden. R. Schäff (Frankfurt-M)

Lepsius, R.-Stockholm, **Zur Systematik natürlicher und synthetischer organischer Werkstoffe.** (Kunststoffe **40**, 57, 1950).

Zu den Makromolekülbausteinen der Natur — Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff — sind durch die Forschung folgende Elemente der Gruppen IV und V des Periodischen Systems gekommen: Silicium (Silikone), Germanium (Polygermanoxan), Titan (Tetrabutylpolytitanate) und Phosphor (Polyphosphonate, P in der Haupt- oder Seitenkette). Da weitere Elemente der Gruppen IV, V und VI vielleicht neue Typen von Makromolekülen ermöglichen, ist eine vorausschauende Systematisierung der hochpolymeren Werkstoffe zweckmäßig.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Breitenbach, J. W. u. H. Preußler-Wien, **Der Einfluß von Aktivkohle auf die Styrol-Polymerisation.** (J. Polymer Sci. **4**, 751, 1949).

8 verschiedene Typen Aktivkohle wurden untersucht. Aktivkohle zeigt einen zeitlich begrenzten Verzögerungseffekt, der nicht durch adsorbierten Sauerstoff oder andere Verunreinigungen verursacht wird. Je nach Aktivität der Kohle können die Viskositätszahlen erhöht oder erniedrigt werden.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Kürzlich erschien:

Praktikum
als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidchemie

Von **Dozent Dr. Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950 – Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

Für ein erfolgreiches chemisches Arbeiten ist die Kenntnis kolloidchemischer Methoden notwendig. Da dem Studierenden im allgemeinen wenig Zeit für das Praktikum zur Verfügung steht, wird er dieses auf sorgfältige Stoffauswahl Wert legende Buch gern zur Hand nehmen. Trotzdem ist das gesamte Gebiet so umfangreich, daß dem Experimentierenden die Auswahl der Versuche überlassen bleibt. Jeder Abschnitt beginnt mit einer kurzen Abgrenzung und Erläuterung und, soweit möglich, mit einem theoretischen Überblick. Zahlreiche Hinweise auf in Entwicklung befindliche Gebiete sollen den Fortgeschrittenen über das Schulmäßige hinaus zu eigener Forschungsarbeit anregen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Grundriß der Kolloidkunde

Von **Dr. Erich Manegold**

a. o. Professor und ehemals Leiter des Instituts für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden und des Instituts für allgemeine und angewandte Kolloidkunde Dresden

XI/84 Seiten mit 45 Abbildungen, 1949 — Preis brosch. DM 5,50

Die Kolloidkunde, eines der umfangreichsten, reizvollsten Gebiete der Naturwissenschaften, beschäftigt sich mit den Übergangsgebilden zwischen Kleinmolekülen einerseits und den mikro- und makroskopischen Körpern andererseits.

Typische Beispiele der angewandten Kolloidkunde sind auf anorganischem Gebiet die Glasindustrie, die Keramik die Baustoff- und Bodenkunde, auf dem organischen Gebiet das Streben, die Biokolloide zu synthetisieren oder sie durch neue kolloide Kunststoffe mit besonders hochgezüchteten Eigenschaften zu ersetzen.

Im vorliegenden Grundriß wird in gedrängter disziplinierter Form eine umfassende und klare Kennzeichnung des gesamten Interessen- und Anwendungsgebietes der Kolloidkunde gegeben und damit auch insbesondere der Hochschulunterricht für Lehrer und Hörer erleichtert.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF · DRESDEN UND LEIPZIG

Diesem Heft liegt ein Prospekt des Verlages Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt bei

Kürzlich erschien:

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugselektrode bei pH-Untersuchungen

Das Buch von Kratz erscheint zum richtigen Zeitpunkt, denn den Laboratorien werden nunmehr wieder so viele Typen von pH-Metern, Ionometern, Ionographen, Ultraionographen, Titrimetern usw. angeboten, daß man sich ohne Hilfsbuch nicht zurechtfinden kann. Dr. Ludwig Kratz, wissenschaftlicher Mitarbeiter im Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Landshut, hat das auf die Fachzeitschriften aller Länder verteilte umfangreiche Schrifttum sorgfältig extrahiert und durch unveröffentlichte eigene Erfahrungen ergänzt.
Die naturwissenschaftliche Reihe hat mit diesem Band eine überaus wertvolle Bereicherung der bekannten „Wissenschaftlichen Forschungsberichte" erhalten.

Das Leder

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von **Dr.-Ing. Werner Matz**, Frankfurt (Main)-Höchst

XVI, 356 Seiten, mit 114 Abbildungen, 1949 — Preis: brosch. DM 26,—, geb. DM 28,—

Das vorliegende Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem *Ingenieur*, dem *Chemieingenieur*, dem *Betriebschemiker* und dem *Apparatebauer* die zum Verständnis des
Wärme- und Stoffaustausches
erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen der Thermodynamik vermitteln. Während im allgemeinen die für den *Ingenieur* geschriebenen Lehrbücher der Thermodynamik neben den allgemeinen vor allem die Grundlagen für die Wärmekraft- und Kältemaschinen in den Vordergrund stellen und die für den *Chemiker* geschriebenen jedoch ihr Hauptaugenmerk auf die *rein chemischen* Vorgänge und Verfahren richten, soll das *vorliegende Werk die thermodynamische Lücke* des „Niemandslandes" zwischen Ingenieur und Chemiker, die Thermodynamik der *Verfahrenstechnik* ausfüllen.

Während für den Wärmeaustausch schon mehrere gute und ausführliche Bücher vorliegen, findet die Darstellung des Stoffaustausches in dem vorliegenden Buch erstmalig eine ausführliche zusammenfassende Darstellung ... Die Darstellung ist klar und umfassend und wird durch zahlreiche Abbildungen sehr gefördert. Das Studium des Buches kann daher allen Verfahrenstechnikern und Wärmeingenieuren bestens empfohlen werden.

Erdöl und Kohle

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT